



**Paula Cristina Tavares Martins**

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

## **Potencial de valorização de resíduos da concentração de minérios**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia do Ambiente

Orientador: Dr<sup>a</sup> Florbela Maria Henriques Gaspar,  
Al-khimia, Lda

Co-orientador: João Joanaz de Melo, Professor Auxiliar  
com Agregação, Faculdade de Ciências e Tecnologia,  
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Tomás Augusto Barros Ramos

Arguente: Prof. Doutora Maria da Graça Brito



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro de 2013**

## **Direitos de cópia**

Potencial de valorização de resíduos da concentração de minérios © em nome de Paula Cristina Tavares Martins, da Faculdade de Ciências e Tecnologia e da Universidade Nova de Lisboa.

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”

## Agradecimentos

Esta dissertação é o resultado do esforço conjunto e da dedicação de várias pessoas. Seria pretensioso pensar que sozinha conseguiria executar um trabalho com a mesma consistência. É por reconhecer este facto que agradeço profundamente a todos os que contribuíram para a sua realização.

Aos meus pais e irmão que sempre me apoiaram, tiveram fé em mim e nunca me deixaram desistir.

À Dr<sup>a</sup> Florbela Gaspar que me orientou ao longo deste trabalho, com as suas críticas, sugestões e ensinamentos, e me instruiu sobre espectrometria de fluorescência de raios-X, tratamento estatístico de resultados analíticos e recuperação de metais de resíduos.

Ao Prof. Joanaz de Melo que se dispôs a orientar esta dissertação, apesar do elevado número de orientandos que tinha já a seu cargo, conduzindo a sua estrutura e coerência e tendo a constante preocupação de acompanhar o seu desenvolvimento e melhoria.

Ao Eng<sup>o</sup> Paulo Martinho que em tudo me ajudou para que este trabalho se concretizasse, desde proporcionar o contacto com a Somincor – Sociedade Mineira de Neves – Corvo, S.A. até à indicação de fontes de informação.

À Somincor – Sociedade Mineira de Neves – Corvo, S.A. pela sua colaboração e por ter providenciado amostras dos resíduos das lavarias, sem as quais este estudo não teria sido possível.

Ao Eng<sup>o</sup> Mark Fordham, chefe do departamento metalúrgico da Somincor, pela disponibilidade com que me recebeu e ao Eng<sup>o</sup> Paulo Martinho, pelo interesse demonstrado neste estudo e pela sua intervenção na colaboração da Somincor.

Ao Eng<sup>o</sup> Alexandre Felício, Eng<sup>o</sup> de minas do departamento de processos e sistemas da Somincor, pela visita guiada às lavarias de cobre e de zinco e pela disponibilidade e prontidão no esclarecimento de todas as questões colocadas durante a visita e posteriormente.

Ao meu marido Rui Godinho que me incentivou continuamente, não me deixando esmorecer nas alturas de maior pressão, mostrando sempre o seu apoio e carinho.



## Resumo

A actividade mineira é um importante pilar da economia para muitas nações, e.g., o Brasil, África do Sul, Chile, entre outros, da qual provêm diversas matérias-primas para a indústria e a construção.

É, contudo, uma actividade não sustentável não só pela exploração de recursos não renováveis como pela produção de milhões de toneladas de resíduos e sua acumulação todos os anos com consequente poluição dos solos, águas superficiais e lençóis freáticos, perda e degradação de habitats e impactes paisagísticos.

A nível nacional o panorama da exploração mineira inclui algumas minas em laboração e 175 minas abandonadas um pouco por todo o país. Após o levantamento das concessões existentes e das minas abandonadas foi escolhida como caso de estudo a mina de Neves-Corvo da Somincor, Sociedade Mineira de Neves-Corvo, S.A. para caracterização dos resíduos resultantes da concentração de sulfuretos metálicos e estudo do seu potencial de valorização. O intuito principal foi o de tornar o que hoje é considerado um resíduo numa fonte de matéria-prima cujo valor permita a sua remoção dos locais de deposição.

A metodologia utilizada foi a digestão ácida dos resíduos seguida por separação electroquímica, o que permitiu a recuperação de mais de 60% do cobre contido no rejeitado de concentração de minério de cobre, assim como algum ferro. O resíduo resultante do processo apresenta ainda concentrações de ferro e enxofre que o podem tornar de interesse para a produção de concentrados de ferro ou como fonte de enxofre para produção de produtos químicos e fitonutrientes agrícolas.

Em pequena escala laboratorial a recuperação teve custos que a tornam inviável economicamente. A realização de ensaios laboratoriais numa escala maior poderá permitir a optimização de parâmetros do processo de valorização e, assim, reduzir os seus custos.

**Palavras-chave:** rejeitados de minas, sulfuretos polimetálicos, valorização de resíduos, viabilidade económica.



## **Abstract**

Mining is an important pillar of many countries economy, e.g., Brazil, South Africa, Chile, among others, which produces various raw materials for industry and construction.

It is, however, an unsustainable activity not only because of exploitation of non-renewable resources but also because of the production of millions of tons of waste and its accumulation every year with consequent pollution of soils, surface water and groundwater, loss and degradation of habitats and landscape impacts .

Mining activity in Portugal includes some operating mines and 175 abandoned mines all over the country. After the investigation of all mining concessions and abandoned mines a case study was chosen, the Neves-Corvo mine of Somincor, Sociedade Mineira de Neves-Corvo, S.A., for the characterization of tailings resulting from the concentration of metal sulphides and the study of the material recovery potential. The main aim was to turn the tailings into a source of raw materials whose value allows their removal of disposal sites.

The methodology was based on acid digestion of the tailings followed by electrochemical separation, which allowed the recovery of more than 60 % of the copper contained in the copper ore tailings, as well as some iron . The residue resulting from the process contains iron and sulfur concentrations that may be of interest for the production of iron concentrate or as a sulfur source for the production of agricultural phytonutrients and chemicals.

Small-scale laboratory tests of tailing's recovery had no economic viability. However a larger scale laboratory testing may allow the optimization of recovery process parameters and thus reduce their costs.

**Keywords:** tailings, metal sulphides, residue recovery, economic viability.





# Índice

Índice .....	ix
Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
Lista de Acrónimos .....	xv
Capítulo 1 - Introdução .....	1
1.1 Enquadramento .....	1
1.2 Objectivos e âmbito .....	3
1.3 Metodologia Geral .....	3
1.4 Organização da dissertação .....	4
Capítulo 2 - Revisão de literatura relativa ao sector mineiro e à valorização de rejeitados de minérios metálicos .....	5
2.1 O sector mineiro – enquadramento nacional .....	5
2.2 Valorização de rejeitados de minérios metálicos .....	18
Capítulo 3 - Caso de estudo: Minérios de cobre e de zinco da Mina de Neves-Corvo .....	21
3.1 Enquadramento geológico e regional .....	22
3.2 Processo de concentração de minérios .....	23
3.3 Caracterização dos resíduos, Barragem de rejeitados e potenciais impactes ambientais .....	27
Capítulo 4 – Metodologia adoptada para a valorização dos rejeitados .....	35
4.1 Colheita de amostras .....	35
4.2 Caracterização dos rejeitados por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias .....	37
4.2.1 Equipamento .....	38
4.2.2 Validação dos resultados da caracterização dos rejeitados .....	45
Capítulo 5 - Valorização do rejeitado de Cobre .....	47
5.1 Processos de valorização .....	47
5.2 Caracterização do resíduo gerado .....	55
5.3 Determinação do custo/benefício .....	57
Capítulo 6 - Apresentação e discussão dos resultados .....	59
6.1 Caracterização do rejeitado de cobre e do rejeitado de zinco .....	61
6.2 Valorização do rejeitado de cobre, resíduo gerado e custo/benefício .....	67
Capítulo 7 - Conclusões .....	71
7.1 Perspectivas futuras .....	72
Referências Bibliográficas .....	74
Anexos .....	78
Anexo I – Espectrómetro FRX Niton XL3t GOLDD PLUS XFR da ThermoScientific™ e câmara porta amostras .....	79
Anexo II – Aplicações usadas nas análises e respectivos elementos detectados .....	82

Anexo III – Certificado do MRC 2709a.....	81
Anexo IV – Certificados do MRC 2780 e do MRC Till-4. ....	82
Anexo VI – CD com a base de dados do equipamento de FRX e correspondência da base de dados com a designação das amostras.....	83

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Esquematização da metodologia geral adoptada.....	4
Figura 2.1 – Gráfico da inventariação de concessões, prospecções, áreas cativas, áreas de reserva e minas abandonadas. ....	5
Figura 2.2 – Concessões mineiras em Portugal no ano de 2013. ....	6
Figura 2.3 – Inventariação das Minas Abandonadas no País. ....	12
Figura 3.1 - Mapa Geológico da Faixa Piritosa Ibérica com localização dos seus principais jazigos minerais. A – Aljustrel, NC – Neves corvo, B – Barrigão.....	22
Figura 3.2 – Britagem superficial que alimenta um silo à boca da lavaria de cobre.....	23
Figura 3.3 – À direita série de cinco moinhos da lavaria de cobre. À esquerda série de células de flutuação da lavaria de zinco. ....	23
Figura 3.4- Célula de espessamento de concentrado de cobre. ....	24
Figura 3.5- Diagrama da lavaria de zinco. ....	25
Figura 3.6- Diagrama da lavaria de cobre.....	26
Figura 3.7 – Moinho Isamill do circuito de rejeitados (RC) da lavaria de cobre. ....	27
Figura 3.8 – Planta geral da barragem e do desvio das águas pluviais. ....	30
Figura 3.9 – À esquerda corpo principal da barragem. À direita coroamento da barragem com os marcos de protecção. ....	30
Figura 3.10 – Em cima à esquerda Espessador piloto, em cima à direita pasta produzida no ensaio piloto, em baixo à esquerda início da cobertura da área piloto, em baixo à direita conclusão da cobertura da área piloto. ....	31
Figura 3.11 – Geometria das 15 células projectadas e diques a construir com escombros da mina.....	32
Figura 4.1 – Esquema metodológico de caracterização e valorização de rejeitados.....	35
Figura 4.2 – À esquerda os 4 recipientes com amostras de cada semestre e de cada rejeitado. À direita em cima a amostra de rejeitado de cobre do 1º semestre. À direita em baixo as amostras de rejeitado de cobre do 2º semestre individualizadas e identificadas.....	36
Figura 4.3 – Modelo de excitação de átomo por raio-X. ....	38
Figura 4.4 – Esquematização do funcionamento de um equipamento portátil de XFR.....	39

Figura 4.5 – Espectro viável de uma análise por FRX.....	41
Figura 4.6 – Espectros das leituras de branco de equipamento das quatro aplicações seleccionadas.....	42
Figura 4.7 – Espectros das leituras de branco de calibração das quatro aplicações seleccionadas.....	43
Figura 5.1 – Barra obtida por fundição simples. ....	49
Figura 5.2 – À direita pedaços da barra resultante do processo de fundição com fundentes. À esquerda resíduos sólidos do processo.....	51
Figura 5.3 – Pó fino resultante do processo químico de valorização. ....	53
Figura 5.4 – À direita cobre resultante do processo electroquímico. À esquerda lama resultante do processo.....	55
Figura 6.1 – Variação da concentração de cobre no rejeitado de cobre. ....	56
Figura 6.2 – Variação da concentração de zinco no rejeitado de cobre.....	56
Figura 6.3 – Variação da concentração de ferro no rejeitado de cobre.....	56
Figura 6.4 – Variação da concentração de enxofre no rejeitado de cobre. ....	57
Figura 6.5 – Variação da concentração de zinco no rejeitado de zinco. ....	64
Figura 6.6 – Variação da concentração de cobre no rejeitado de zinco.....	65
Figura 6.7 – Variação da concentração de ferro no rejeitado de zinco. ....	65
Figura 6.8 – Variação da concentração de enxofre no rejeitado de zinco.....	65
Figura 6.9 – Variação da cotação de cobre ao longo do tempo e cotação para o dia 25 de Outubro de 2013. ....	68
Figura 6.10 – Variação da cotação de zinco ao longo do tempo e cotação para o dia 25 de Outubro de 2013. ....	68
Figura 6.11 – Variação da cotação de concentrado de minério de ferro ao longo do tempo. ....	69
Figura 6.12 – Distribuição dos custos parciais do processo de valorização. ....	70

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Produção mineira portuguesa por concelho em 2011. ....	9
Tabela 2.2 - Resíduos sectoriais produzidos (t) por actividade económica (CAE Rev. 3) e tipo de operação de gestão de resíduos. ....	10
Tabela 2.3 – Resíduos associados à indústria extractiva. ....	15
Tabela 2.4 – Operações de valorização de resíduos publicadas no Anexo III da Lista Europeia de Resíduos (LER). ....	17
Tabela 3.1 – Dados estatísticos operacionais da Mina de Neves-Corvo. ....	21
Tabela 3.2 – Rejeitados produzidos em 2012 pela Somincor. ....	28
Tabela 4.1 – Número e peso de amostras facultadas pela Somincor. ....	36
Tabela 4.2 – MRC e MR analisados e número de análises. ....	44
Tabela 4.3 – Análises efectuadas às amostras de rejeitados. ....	46
Tabela 5.1 – Estimativa dos custos do processo electroquímico de valorização de 100g de amostra. ....	58
Tabela 6.1 – Resultados da análise dos MRC. ....	59
Tabela 6.2 – Resultados da determinação da repetibilidade e da variabilidade intralaboratorial. ....	60
Tabela 6.3 – Parâmetros estatísticos relativos à concentração dos elementos estudados no rejeitado de cobre. ....	61
Tabela 6.4 – Parâmetros estatísticos relativos à concentração dos elementos estudados no rejeitado de zinco. ....	64
Tabela 6.5 – Quantidade de metais e enxofre existentes nos rejeitados depositados em 2012. ....	67
Tabela 6.6 – Metais recuperados no processo de valorização do rejeitado de cobre e percentagem de recuperação. ....	67
Tabela 6.7 – Composição do resíduo gerado no processo de valorização do rejeitado de cobre. ....	69
Tabela 6.8 – Custo/benefício da recuperação de metais. ....	69



## Lista de Acrónimos

CER	Catálogo Europeu de Resíduos
DAM	Drenagem Ácida de Mina
DGEG	Direcção Geral de Energia e Geologia
DPNM	Departamento Nacional de Produção Mineral do Brasil
DSP	Processador digital de sinais
EDM	Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A.
FPI	Faixa Piritosa Ibérica
FRX	Fluorescência de Raios - X
FRXDE	Fluorescência de Raios - X Dispersiva de Energias
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i>
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
LER	Lista Europeia de Resíduos
IRCL	Instalação de Resíduos de Cerro do Lobo
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
LOD	<i>Limit of Detection</i>
LoM	<i>Life of Mine plan</i>
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
QREN	Quadro de Referência Estratégico Nacional
SOMINCOR	Sociedade Mineira de Neves-Corvo, S.A.
v.c.v	Valor convencionalmente verdadeiro





# Capítulo 1 - Introdução

## 1.1 Enquadramento

A actividade mineira é um importante pilar da economia para muitas nações, e.g., o Brasil, África do Sul, Chile, entre outros. Para além do contributo na exportação e no emprego, é da sua exploração que provêm diversas matérias-primas para a indústria e a construção.

Em Portugal a exploração mineira existe desde o calcolítico, ou idade do cobre, período que se caracteriza pelo início da metalurgia. As primeiras explorações foram efectuadas pelos tartéssios, fenícios e cartagineses mas foi durante o império romano que esta actividade se intensificou. Na Faixa Piritosa Ibérica (FPI) foram explorados jazigos de sulfuretos polimetálicos como S. Domingos, Aljustrel e Caveira. No norte e centro do país os recursos explorados incluíam depósitos auríferos, de ferro, estanho e prata. Da actividade mineira romana perduram até hoje várias minas, e.g. as minas de Jales, de Três minas, de Valongo e de Gralheira, assim como testemunhos arqueológicos, e.g., o “poço de quatro sarilhos” em Aljustrel e os “parafusos de Arquimedes” em S. Domingos (Galopim de Carvalho, 2008).

Após o domínio romano a exploração mineira abrandou e foi com a revolução industrial do século XIX que se voltou a desenvolver através do recurso a técnicas mais modernas. No final do século XX a actividade mineira sofre uma repressão que se deve não só a alterações no mercado dos metais, devido à diminuição da procura de determinados produtos (chumbo, níquel e amianto), como à tomada de consciência mundial sobre os seus impactes ambientais negativos. Esta tomada de consciência, que se destaca na Declaração do Rio sobre Ambiente e Desenvolvimento, em 1992 (Declaração do Rio, 1992), serve de plataforma a um novo contexto legislativo para a indústria mineira.

Actualmente subsiste a preocupação com o desenvolvimento deste sector, com os recursos minerais e com o impacte da sua exploração. Esta consciencialização ambiental, que veio crescendo nas últimas décadas, veio materializar-se com a *Wasteless Minig*, denominação dada à mineração sem resíduos. Esta prática de mineração consiste na optimização dos custos de laboração e de energia e na minimização do impacte ambiental através da conjugação da extracção com a reciclagem de materiais (Galopim de Carvalho, 2008).

Da crescente importância de que se revestiu o crescimento sustentável do sector extractivo à escala global surgiu também a Directiva n.º 2006/21/CE do Parlamento Europeu que foi transposta para a legislação nacional pelo Decreto de lei nº 10/2010 onde, entre outras matérias, se definem princípios da prevenção e redução, princípios da gestão de resíduos e responsabilidade pela gestão de resíduos.

Foi neste contexto que, em 2008, o Quadro de Referência Estratégico Nacional (QREN) disponibilizou 95 milhões de euros para candidaturas de recuperação de minas abandonadas e locais contaminados com o objectivo de minimizar os riscos para a saúde e para o ambiente.

Não obstante a importância da exploração dos recursos minerais como fonte de desenvolvimento e como potencial fonte de redução da pobreza não será prudente, contudo, ignorar, os aspectos negativos que lhes estão associados, sejam eles ambientais ou sociais. Os problemas ambientais provocados pela actividade mineira dependem de vários factores:

- ✓ Do tipo de minério extraído, da concentração do minério de interesse e das características físicas da mineralização;
- ✓ Da tecnologia empregue (utilização de energia solar, recirculação de água, utilização de água no processo de britagem);
- ✓ Do destino da venda dos minérios (mercado externo ou doméstico);
- ✓ Da data em que se iniciou a sua exploração, se antes ou depois das exigências legais (Decreto-Lei nº 90/90 e Decreto-Lei nº 544/99);
- ✓ Da envolvente onde se inserem.

Neste sentido, não se pode dizer que exista um único padrão de impactos ecológicos produzidos pela actividade mineira.

Entre as consequências mais comuns da exploração mineira pode apontar-se a produção e a acumulação de resíduos derivados da exploração, quer sejam resíduos sólidos ou lamas de processamento. Estes, para além de provocarem, em geral, poluição directa nos solos e águas superficiais, podem, inclusive, deteriorar lençóis freáticos através da produção de drenagem ácida de mina (DAM).

Para além dos impactes mencionados os resíduos das explorações mineiras provocam, geralmente, graves impactes paisagísticos. A perda e degradação de habitats assim como a perturbação e deslocação de espécies são outros potenciais impactes negativos da actividade extractiva (CE, 2011).

Também as minas abandonadas são fontes de contaminação preocupante, dada a natureza dos impactes negativos nos ecossistemas que afectam e a degradação da qualidade das águas associada.

O tema desta dissertação surgiu, assim, como uma tentativa de resposta a parte do legado ambiental negativo consequente da actividade mineira, para o qual urgem soluções.

## 1.2 Objectivos e âmbito

Este trabalho foi desenvolvido com um duplo objectivo:

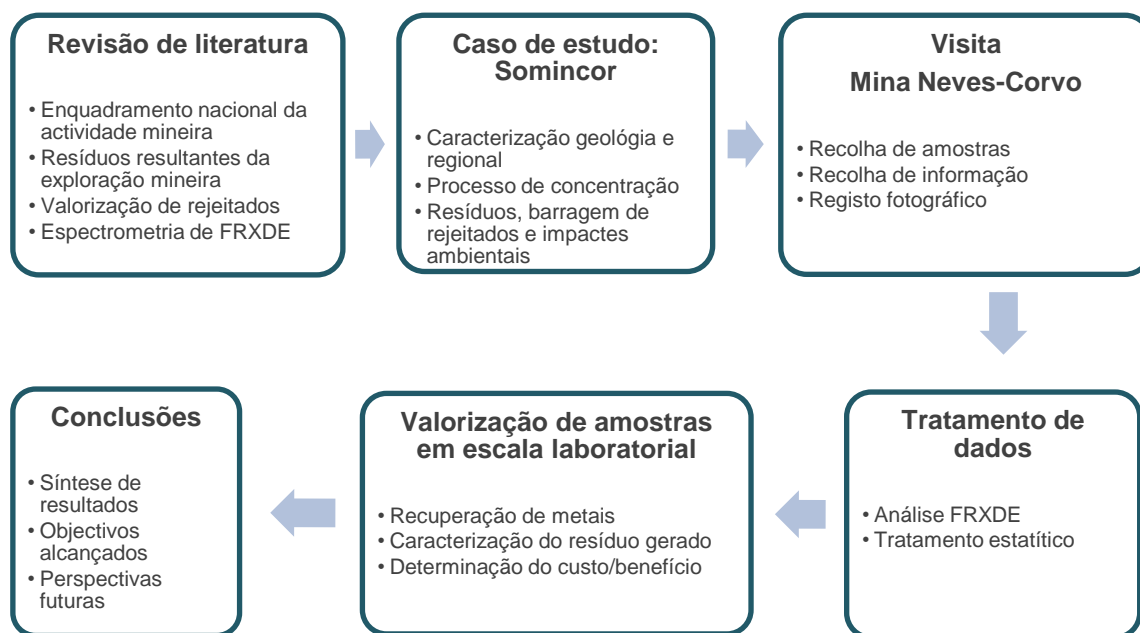
- ✓ - Estudar o potencial de recuperação de materiais metálicos bem como possíveis utilizações dos subprodutos do rejeitado de cobre;
- ✓ - Avaliar a viabilidade económica do processo de valorização.

Para alcançar os objectivos propostos foi seguida uma metodologia que inclui as seguintes tarefas:

- ✓ Identificação de todas as explorações mineiras activas e inactivas a nível nacional e selecção de um caso de estudo.
- ✓ Caracterização dos resíduos através da análise das amostras, em parceria com a empresa Al-khimia, Lda.
- ✓ Recuperação de metais das amostras, em parceria com a empresa Al-khimia, Lda.
- ✓ Caracterização dos metais possivelmente recuperados e os subprodutos resultantes da valorização dos resíduos.
- ✓ Estimativa da eficiência do processo de recuperação de metais.
- ✓ Determinação da viabilidade económica de recuperação de metais dos resíduos.
- ✓ Avaliação das vantagens e desvantagens da valorização dos resíduos dos processos de concentração de minérios da Somincor.

## 1.3 Metodologia Geral

A elaboração desta dissertação requereu a adopção de uma metodologia que permitisse atingir as metas traçadas. Após a selecção do tema de estudo foi efectuada uma revisão de literatura do mesmo assim como de temas colaterais de suporte. Foi seleccionado um caso real como caso de estudo e contactada a empresa seleccionada (Somincor, Sociedade Mineira de Neves-Corvo S.A.). Após a recolha de dados estes foram analisados e tratados. Os resultados obtidos foram discutidos dando origem às conclusões e fomentando perspectivas futuras. Em seguida, na figura 1.1, encontra-se esquematizada a metodologia adoptada.



**Figura 1.1 – Esquematização da metodologia geral adoptada.**

## **1.4 Organização da dissertação**

A dissertação tem os seus conteúdos organizados em 7 capítulos principais. A revisão de literatura, que constitui o segundo capítulo, versa sobre diversos temas de base e de fundamentação teórica ao estudo realizado. Inclui o enquadramento da exploração mineira numa perspectiva nacional, os tipos de resíduos gerados, barragens de rejeitados, método de análise dos rejeitados e possibilidades de valorização de rejeitados existentes e propostas pela comunidade científica.

No terceiro capítulo apresenta-se o caso de estudo da dissertação, os rejeitados da concentração de minérios da Somincor, Sociedade Mineira de Neves-Corvo, S.A..

O quarto capítulo incide sobre a metodologia adoptada na caracterização dos rejeitados e a validação dos resultados. A valorização do rejeitado de cobre é abordada no capítulo 5, incidindo sobre a metodologia, resíduos da valorização e a viabilidade económica.

Os resultados da análise das amostras de rejeitados e da sua valorização compõem o sexto capítulo. É, ainda, apresentada a discussão dos resultados obtidos e as principais dificuldades e insucessos da metodologia adoptada.

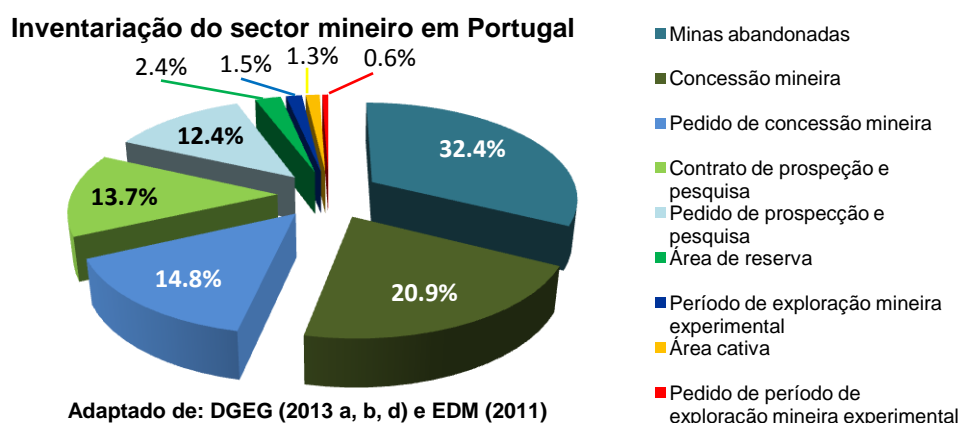
No sétimo e último capítulo encontram-se sintetizados os resultados obtidos, os objectivos alcançados e perspectivas futuras com base nas conclusões retiradas deste estudo.

## Capítulo 2 - Revisão de literatura relativa ao sector mineiro e à valorização de rejeitados de minérios metálicos

### 2.1 O sector mineiro – enquadramento nacional

Portugal é um país de pequenas dimensões mas, apesar disso, apresenta uma geologia bastante diversificada e forte potencial em recursos minerais metálicos, dos quais se destacam as potencialidades em ouro, estanho, volfrâmio e sulfuretos polimetálicos.

É ainda de realçar as potencialidades existentes para o aparecimento de projectos de reavaliação e exploração dos jazigos nacionais de volfrâmio, estanho e urânio, entre outros, como indicia o número de explorações experimentais e de prospecção e pesquisa actuais bem como o número de pedidos efectuados nos últimos anos (vide figura 2.1). Tal facto prende-se com a recente conjuntura mundial do mercado dos metais, em franca ascensão, e para a qual o acelerado desenvolvimento industrial e tecnológico de vários países tem contribuído.



**Figura 2.1 – Gráfico da inventariação de concessões, prospecções, áreas cativas, áreas de reserva e minas abandonadas.**

São consideradas áreas de reserva aquelas em que, por representarem um recurso de especial interesse para a economia nacional ou regional devido aos seus recursos geológicos, está impedida ou minimizada a sua exploração. As áreas cativas estão também definidas como áreas de interesse pelos seus recursos mas a exploração pode ser efectuada mediante condições especiais (DL nº 90/90 de 16 de Março, Diário da República - I Série).

As explorações mineiras situam-se por todo o território nacional e muitas vezes estão inseridas em zonas onde a pobreza é maior e onde as alternativas de emprego são escassas ou quase nulas e portanto, mesmo as de reduzida dimensão, tem um importante impacte económico e representam uma preciosa fonte de postos de trabalhos para as populações vizinhas revestindo-se do maior interesse.

## CONCESSÕES MINEIRAS (01-07-2013)

### Legenda

- Concessão mineira
- Pedido de concessão mineira
- Período de exploração experimental
- Pedido de período de exploração experimental

Adaptado de DGEG (2013c)

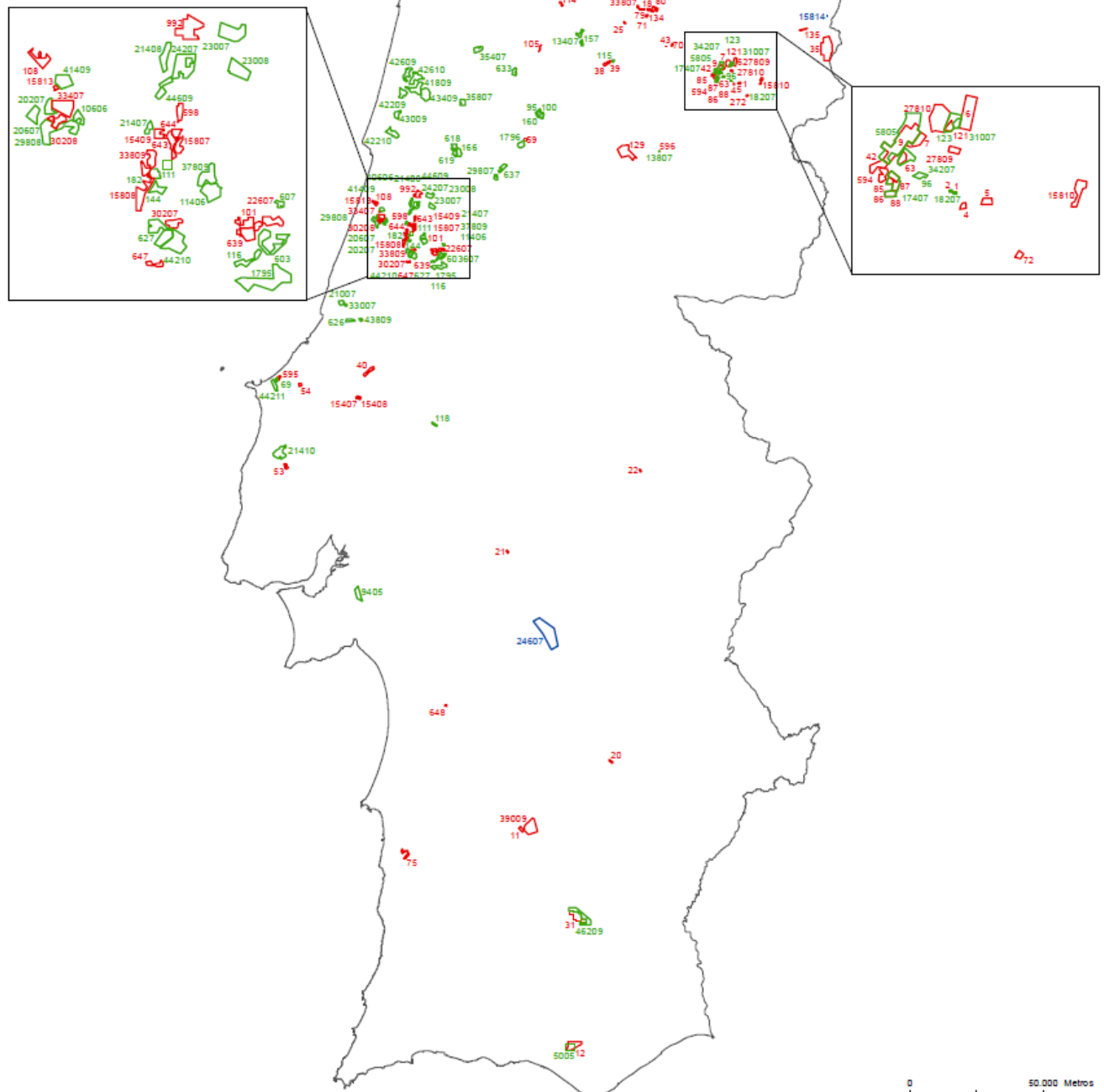


Figura 2.2 – Concessões mineiras em Portugal no ano de 2013.

Legenda da figura 2.2								
N.º	Denominação	Substância	N.º	Denominação	Substância	N.º	Denominação	Substância
Concessões mineiras			135	ALAGOAS	Qz e Feld.	13407	SILGUEIROS	Qz e Feld.
1	SERRADO 1	Qz e Feld.	181	GANDRA	Caulino	13807	CABEÇO DA ARGEMELA	Qz, Feld. e Li
2	SERRADO 2	Qz e Feld.	594	CASTANHO SUL	Feld. e Qz	17407	TAPADA DOS MORTUÓRIOS	Feld. e Qz
3	QUINTA DA ANTÔNIA	Caulino	595	CASAL DOS BRAÇAIS	Caulino	18207	SERRADO	Qz e Feld.
4	QUINTA CIMEIRA	Qz e Feld.	596	CABEÇO DA ARGEMELA	Feld. e Qz	19007	VALE MAU	Feld., Qz e Li
5	FONTE DA CAL	Qz e Feld.	597	GONDIÃES	Feld., Qz e Li	19008	MAROUÇO	Feld., Qz e Li
6	BENESPERA	Qz e Feld.	598	ROUSSA	Caulino	20207	FONTE COVA OESTE	Caulino e Qz
7	VELA	Qz e Feld.	638	LOUSAS	Feld., Qz e Li	20607	FONTE COVA SUL	Caulino e Qz
9	ALVARRÕES	Li e Sn	639	VALE DO ANDRÉ	Caulino	21007	NAZARÉ	Caulino
11	GAVIÃO N.6	S, Fe, Cu, Pb, Zn, Ag e Au	640	GRALHEIRA	Gl, Feld. e Qz	21407	MENDES	Caulino e Qz
12	CAMPINA DE CIMA	Salgema	643	ROUSSA DE CIMA N.º 2	Caulino e Qz	21408	PAÇO	Caulino e Qz
14	CAULINOS VISTA ALEGRE	Caulino	644	ROUSSA DE CIMA N.º 1	Caulino e Qz	21410	AMEAL	Caulino
15	SENHORA DA ASSUNÇÃO	Qz, Feld. e Be	647	CERRO CASAL VENTOSO/CASTELO VENTOSO	Caulino	23007	BONITOS	Caulino
16	SEIXOSO	Feld. e Qz	648	VENTOSO	Qz e caulino	23008	PELARIGA	Caulino
18	TOJAL	Caulino	649	ALIJÓ	Feld. e Qz	24207	ALMAGREIRA	Caulino
19	QUINTA DO COVO	Caulino	992	NETOS	Caulino e Qz	25007	VERAL	Qz e Feld.
20	S. MATIAS	Qz e Feld.	1395	VIEIROS	Sn, Ta, Qz e Feld.	28607	REBORDELO-MURÇÓS	Sn e W
21	PEDRAS PINTAS	Qz e Feld.	15407	QUINTA DA ROSA	Caulino e Qz	29807	VALE DE ARINTO	Caulino
22	FRONTEIRA	Qz e Feld.	15408	VIA-VAI	Caulino e Qz	29808	FONTE COVA	Qz e Caulino
23	PESTARENGA	Qz e Feld.	15409	CRESPOS N.º 1	Caulino e Qz	31007	COVÃO	Feld. e Qz
24	QUELHA DAS BORRALHAS	Caulino	15807	VALE DE COIMBRA	Caulino e Qz	33007	RIBEIRO SECO	Qz e caulino
25	CUBOS	Gl, Li, Sn, W, Ta, Qz e Feld.	15808	VALE GALEGO	Caulino e Qz	34207	GONÇALO SUL VALE SALGUEIRO-AGUADALTO	Qz e Feld.
26	BICHA	Qz	15809	FORMIGOSO	Feld., Qz, Li e Ta	35407		Caulino
27	VALVERDE	Caulino	15810	LANCHAIS	Feld. e Qz	35807	QUINTAS DA MALA	Caulino
28	BOUÇA DA GUELHA N.1	Caulino	15811	PORTO VIEIRO	Feld., Qz e Li	37809	ANDRÉS	Caulino
29	CUMEIRA N. 7	Caulino	15813	GUIA	Caulino e Feld.	37810	FONTOURA	Caulino
30	CARREIRO	Caulino	22607	FIGUEIREDO	Caulino	40609	DORNAS N.º2	Qz e Feld.
31	NEVES CORVO - Zona A	Cu, Zn, Pb, Au, Ag, Sn e Co	27808	BAJOCA	Feld. e Qz	41409	GUIA 2	Caulino
32	PEDRA DA MOURA	Qz e Feld.	27809	QUINTA DO QUELHAS	Qz e Feld.	41809	PETIM	Caulino
33	MATA DA GALINHEIRA	Qz e Feld.	27810	VELA NORDESTE	Qz e Feld.	42209	COVAS DO BARRO	Caulino
34	SETE FONTES	Talco	30207	CRASTO-NORTE	Caulino	42210	PINTO	Caulino
35	NAVE D'HAVER	Sn e Ti	30208	MONTE REDONDO	Caulino e Qz	42609	COVAS DA AREIA	Caulino
36	ALVARÃES	Caulino	33407	GUIA 1	Caulino	42610	PINHAL DAS ALMAS	Caulino
37	TELHEIRA	Caulino	33807	ABEGÕES	Qz e Feld.	43009	POCINHO	Caulino
38	CORGA	Sn e Ti	33808	SEIXALVO	Feld., Qz e Li	43409	FONTE DA AREIA	Caulino
39	CORGA DA POLDRINHA	Sn e Ti	33809	MENDES	Caulino	43809	JUNCAL	Caulino
40	MOSTEIROS	Caulino	39009	ALJUSTREL	S, Cu, Zn, Pb e Ag	44210	SERRA DO BRANCO	Caulino
42	CASTANHO	Feld.	Pedido de Concessão mineira			44211	ROYAL CHINA CLAY	Caulino
43	SEIXINHOS	Feld. e Qz	69	VALE BEM FEITO	Qz e Caulino	44609	ASSANHA DA PAZ	Caulino
44	COMPANHEIRO	Qz e Feld.	95	CATRAIA	Qz, Feld. e Caulino	46209	NEVES CORVO - Zona B	Cu, Zn, Pb, Au, Ag, Sn e Co
45	SALSELAS	Talco	96	MINA DA GAIA	Qz e Feld.	46210	ALTO DAS FORCADAS	Qz e Feld.
46	VALE DA PORCA	Talco	100	CATRAIA (2)	Qz, Feld. e Caulino	Período de exploração experimental		
47	PRADO	Talco	109	CAMPADOS	Caulino	15812	VIGIA I	Qz
48	TALHAS	Talco	111	MATOS DA RANHA Nº 1	Caulino	15814	ATALAIA	Qz
49	TALHINHAS	Talco	115	CARVALHAL	Sn e Ti	24607	BOA FÉ	Au, Ag, Cu, Pb, Zn e minerais associados
50	LAGARES	Sn, Feld. e Qz	116	EGUINS	Caulino	29407	BANJAS/POÇO ROMANO	Au e Ag
53	MATAÇÃES	Salgema	118	GOUXA	Turfa	30607	JALES - GRALHEIRA	Au, Ag, Pb, Zn, Cu e minerais associados
54	VÁRZEA DA RAINHA	Salgema	123	BENESPERA NORTE	Qz e Feld.	36207	MONCORVO	Fe
57	ALTO DAS FORCADAS	Qz e Feld.	144	MEIRINHAS	Caulino	38609	SANTO ANTÓNIO	Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Sb, W, Mo, Ta, Nb e Sn
59	CHÃO	Caulino	157	BEIJÓS	Qz e Feld.	38610	TABUAÇO	Sb, As, Be, Bi, Pb, Co, Cu, Sn, Li, Mo, Nb, Ni, Au, Ag Ta, W e Zn
63	GONÇALO SUL	Qz e Feld.	160	CATRAIA (1)	Qz e Feld.	Pedido de período de exploração experimental		
64	TEIXOGUEIRAS	Sn e W	166	TAPADA	Caulino	180	SAPELOS	Qz
67	VENTURINHA	Qz e Feld.	182	POMBAL N.º 1	Caulino	41009	COVAS	W, Sn e Au
68	ALTO DA CARROCEIRA	Ba	603	CARTARIA	Caulino	45409	VILA SECA - SANTO ADRIÃO	W, Sn, Au, Cu e minerais acessórios
70	SANGAS-SAIBRO	Qz e Feld.	607	SANTIAIS	Caulino			
71	PINHAL DO SOUTO	U	618	ALTO DA SERRA NORTE	Caulino			
72	BICA	U	619	ALTO DA SERRA SUL	Caulino			
74	FRAGUIÇAS	Feld. e Qz	626	MAIORGA-CÓS	Caulino			
75	SERRA DO CERCAL	Fe e Mn	627	CRASTO - SUL	Caulino			
78	CAMPADOS	Caulino	629	CAPELO	Qz, Feld e Li			
79	REAL	Qz e Feld.	633	PORTELA DA VÁRZEA	Caulino, Feld. e Qz			
80	VILA SECA	Qz e Feld.	637	LOUSÃ - MIRANDA	Caulino			
85	TAPADA DOS MORTUÓRIOS	Sn	651	BOUÇA DO CARVALHAL	Feld., Qz e Li			
86	BOQUEIRÃO	Sn	652	MONTEIROS	Feld., Qz e Li			
87	LAMEIRAS N.2	Sn	656	CABEÇO DO MEIO DIA	Feld., Qz e Li			
88	LAMEIRAS N.1	Sn	1795	PEDERNEIRA-RESOURO	Caulino			
90	CUNHA	Caulino	1796	LOUSÃ	Caulino			
91	VIGIA	Qz e Feld.	1797	MOUÇÕES	Feld. e Qz			
92	MADALENA	Qz e Feld.	1798	MURGANHEIRA	Feld. e Qz			
101	VALE DO ANDRÉ N.2	Caulino	3401	ADAGÓI	Qz, Feld e Li			
105	VALE GRANDE	Qz e Feld.	5005	CAMPINA DE CIMA	Salgema			
108	CARRIÇO	Salgema	5805	ALVARRÕES	Li e Sn			
114	SALGUEIRAL	Qz e Feld.	7005	PESTARENGA	Qz e Feld.			
121	COVÃO	Feld. e Qz	9405	PINHAL NOVO	Salgema			
128	MINA DO BARROSO	Feld. e Qz	10606	ILHA	Qz e caulino			
129	PANASQUEIRA	W, Sn, Cu, Ag, Zn e As	11406	VERMOIL	Caulino			
134	CASTELO Nº 1	Qz e Feld.	12207	MINA DO BARROSO	Feld., Qz e Li			

Adaptado de DGEG (2013c)

Adaptado de DGEG (2013c)

Grande parte da exploração de minério desenvolve-se no norte e centro do país sendo o caulino, o quartzo e o feldspato os minerais explorados pela maioria das concessões. Muitos dos pedidos de concessão mineira pretendem, também, explorar estes minerais. As áreas em período de exploração experimental, bem como os pedidos de exploração experimental situam-se maioritariamente no norte do país, com particular incidência nos distritos de Leiria e Coimbra, e os seus principais recursos de interesse são os minerais metálicos. A sua distribuição pode ser observada na figura 2.2.

Apesar de Portugal ser detentor de uma geologia rica e complexa, o que lhe confere um potencial mineral considerável, este sector contribui com menos de 1% para o Produto Interno Bruto (PIB) (DGEG, 2013e; INE, 2013a). A Resolução do Conselho de Ministros n.º 78/2012 definiu a mais recente estratégia nacional para os recursos geológicos e recursos minerais sendo um dos seus objectivos aumentar a contribuição do sector para o PIB. Esta estratégia deverá seguir uma política que salvaguarde a exploração dos recursos de uma forma economicamente viável e com base em princípios de desenvolvimento sustentável segundo as orientações da Comissão Europeia sobre a realização de novas actividades extractivas não energéticas em conformidade com os requisitos da rede Natura 2000.

De acordo com a DGEG os valores da produção nacional, no ano 2011, de minérios provenientes exclusivamente de minas são os apresentados na tabela 2.1. Os valores de 2012 são ainda provisórios.



Tabela 2.1 – Produção mineira portuguesa por concelho em 2011.

Região / Concelho	Quantidade produzida (t)	Valor de produção (mil euros)
<b>Norte</b>		
Barcelos	474 009	4 692
Bragança	10 069	415
Celorico de Basto	2 693	32
Esposende	45 198	645
Felgueiras	2 925	35
Macedo de Cavaleiros	5 393	340
Oliveira de Azeméis	43 373	648
Ponte da Barca	80 012	360
Ponte de Lima	500	0
Ribeira de Pena	5 000	50
Trofa	15 844	211
Viana do Castelo	578 289	5 830
Vila Nova de Foz Côa	26 283	394
<b>Sub-Total</b>	<b>1 289 587</b>	<b>13 653</b>
<b>Centro</b>		
Covilhã	76 184	24 589
Gouveia	2 000	15
Guarda	55 034	1 097
Leiria	334 389	1 711
Lousã	25 550	89
Mangualde	69 984	840
Oliveira do Hospital	55 050	468
Ovar	47 352	1 074
Penalva do Castelo	26 195	314
Pombal	233 739	10 152
Sabugal	20 460	327
Sátão	41 430	465
Tondela	3 000	30
Trancoso	1 290	19
<b>Sub-Total</b>	<b>991 656</b>	<b>41 190</b>
<b>Lisboa e Vale do Tejo</b>		
Rio Maior	910 284	12,352
Santarém	101 567	372
Torres Vedras	466 366	1,372
<b>Sub-Total</b>	<b>1 478 217</b>	<b>14 096</b>
<b>Alentejo</b>		
Alcácer do Sal	569 640	3 996
Aljustrel	23 985	22 837
Castro Verde	313 120	402 198
<b>Sub-Total</b>	<b>906 745</b>	<b>429 031</b>
<b>Algarve</b>		
Loulé	17 502	363
<b>Total Geral</b>	<b>4 683 707</b>	<b>498 333</b>
Adaptado de DGEG (2013e)		

A actividade mineira tem gerado ao longo do tempo milhões de toneladas de resíduos aos quais se juntam, todos os anos, mais resíduos das explorações que permanecem activas e cujo destino final é, usualmente, a deposição no solo ou a descarga em massas de água. Na tabela 2.2 apresenta-se uma perspectiva dos resíduos produzidos entre 2008 e 2010 pela indústria extractiva na qual se inserem as minas e as pedreiras.

Nas pedreiras exploram-se recursos minerais inertes entre os quais areeiros, argila, rocha ornamental (calcário, granito, etc.) e agregados (britas para a construção civil). As minas permitem a exploração de depósitos minerais inertes ou não que, pela sua raridade (ferro, cobre), alto valor específico (ouro, prata, urânio) ou importância na aplicação em processos industriais das substâncias neles contidas (feldspato, caulino - indústria cerâmica) possuem um elevado interesse para a economia nacional. Ambas podem apresentar exploração em galeria (subterrânea) ou a céu aberto.

**Tabela 2.2 - Resíduos sectoriais produzidos (t) por actividade económica (CAE Rev. 3) e tipo de operação de gestão de resíduos.**

Actividade económica (CAE Rev. 3)	Tipo de operação de gestão de resíduos	Localização geográfica		
		Portugal		
		Período de referência dos dados		
		2010	2009	2008
		t	t	t
Indústrias extractivas	Eliminação por deposição no solo	996 586	3 502 315	1 640 717
	Eliminação por tratamento em terra ou descarga em massas de água	-	48 967	103 799
	Total de resíduos produzidos	-	3 551 282	1 744 516
	Valorização energética	23	27	12
	Operações de valorização com exclusão da valorização energética	184 573	44 217	67 018
	Outras operações de valorização	23 649	14 870	74 208
	Total de resíduos valorizados	208 245	59 114	141 238
	<b>Total de resíduos não valorizados</b>	<b>-</b>	<b>3 492 168</b>	<b>1 603 278</b>
(- sem dados disponíveis)		Adaptado de INE (2013b)		

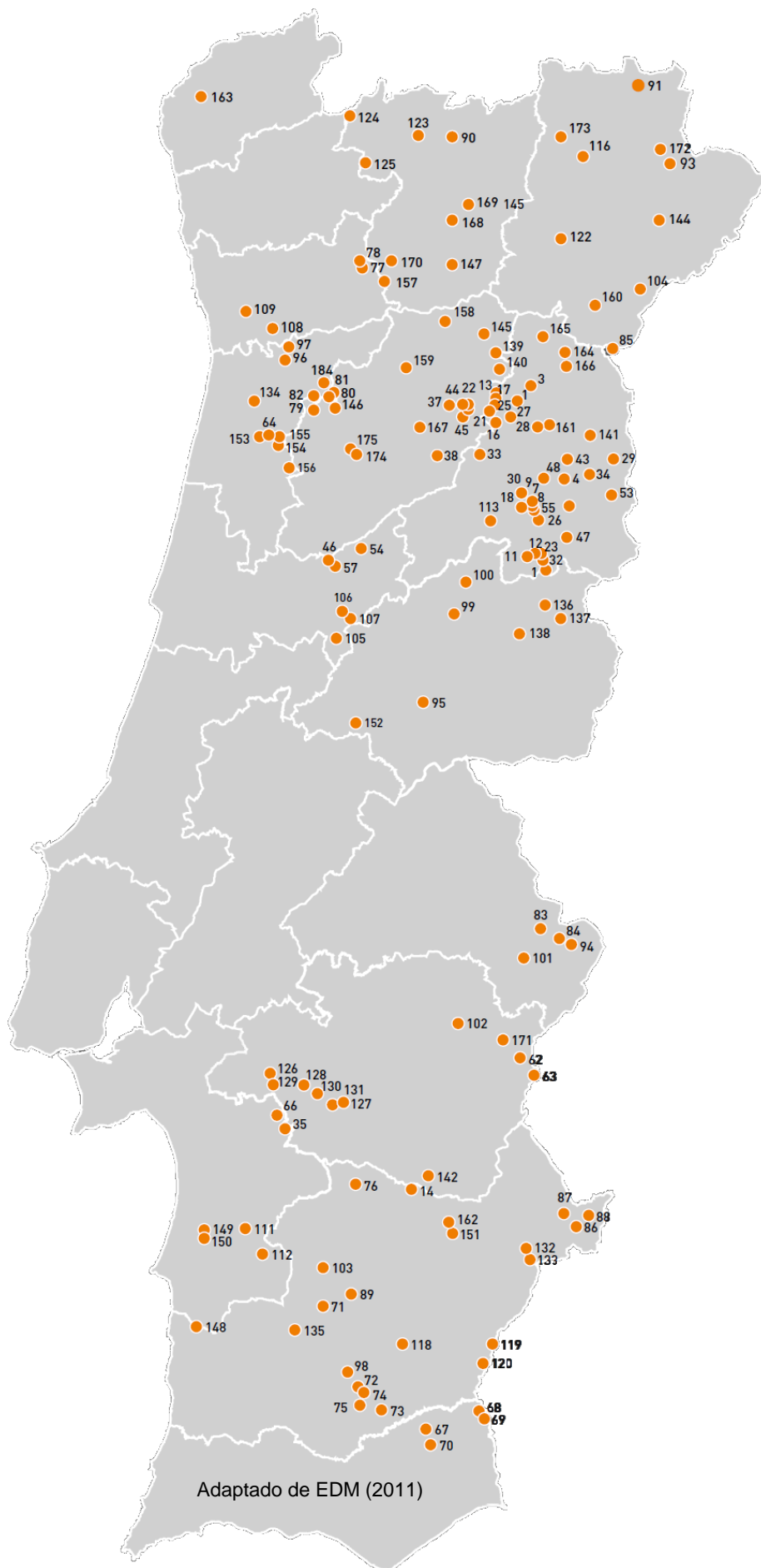
No panorama do sector mineiro, além das minas em actividade, têm também grande expressão as minas não activas. As minas abandonadas representam actualmente uma percentagem bastante considerável, 32%, do sector mineiro em Portugal (vide figura 1.1). Da actividade mineira hoje cessada restam não só as minas abandonadas como também os seus resíduos.

Assim, à data de Setembro de 2011, estavam contabilizadas 175 áreas mineiras inventariadas consideradas degradadas tendo como base o Decreto-lei nº 198-A de 5 de Setembro de 2001. Do total de 175 explorações, 61 extraíam minérios radioactivos e 114 sulfuretos polimetálicos (EDM, 2011).

O seu impacte é preocupante uma vez que se encontram ao abandono sem qualquer intervenção de requalificação que minimize os seus impactes ambientais negativos. Esta realidade é uma consequência do vazio de obrigações legais e de programas de encerramento adequados aquando do fecho das minas.

O princípio do poluidor-pagador não pode, nestes casos, ser aplicado e por isso a resolução deste problema ficou a cargo do estado que atribuiu estas competências à empresa EDM (Matos e Martins, 2006).

Neste âmbito também o Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETI), ex - Instituto Geológico e Mineiro e actual Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) desenvolveu programas de investigação e de caracterização de áreas mineiras e do seu impacte ambiental. A distribuição das minas abandonadas pelo país pode ser observada na figura 2.3.



**Figura 2.3 – Inventariação das Minas Abandonadas no País.**

Legenda da figura 2.3

Mina de Radioactivo (Minério)	Mina de Polimetálico (Minério)	Mina de Polimetálico (Minério)
1 A. do Cavalo (U)	62 Bugalho (Cu)	123 Bessa (Sn-W)
2 Alto da Rasa (U)	63 Mociços (Cu)	124 Carris (W-Mo)
3 Alto da Várzea (U)	64 Palhal (Pb)	125 Borralha (W)
4 Barracão (Fábrica) (Ra-U)	65 Caeirinha (Cu)	126 Caeira (Polimetálico)
5 Barroca Funda (U)	66 Moinho da Ordem (Carvão)	127 Chaminé (Au)
6 Barrôco I (U)	67 Alcaria Queimada (Cu)	128 Gouveia de Baixo (As)
7 Barrôco D. Frango (U)	68 Cortes Pereira (Sb)	129 Grou (Sb-Au)
8 Bica (Ra-U)	69 Eira do Brejo - Alcaria Queimada (Mn)	130 Monges (Fe-Polimetálico)
9 Canto do Lagar (U)	70 Ferrarias (Cu)	131 Nogueirinha (Fe-Polimetálico)
10 Carrasca (U)	71 Aljustrel (Polimetálico)	132 Preguiça (Zn-Pb)
11 Carril (U)	72 Algaré (Polimetálico)	133 Vila Ruiva (Zn-Pb)
12 Castelejo (U)	73 Barrigão (Cu)	134 Pintor (W-As)
13 Coitos (U)	74 Monte dos Mestres (Mn)	135 Montinho (Polimetálico)
14 Corga de Valbom (U)	75 Revez (Polimetálico)	136 Ceife (Pb)
15 Corguinha e Prazos (U)	76 Alvito (Fe)	137 Pinheiro (Pb-Zn)
16 Côtimos (U)	77 Ordes (Sn-W)	138 Mata da Rainha (W-Sn)
17 Cruz da Faia (U)	78 Vieiros (Sn)	139 Penedono (Au)
18 Cunha Baixa (U)	79 Chãs (W)	140 Vieiros (Penedono) (Au)
19 Ervideira (U)	80 Pousadela (W)	141 Ladeira das Vinhas (W-Sn-Qz)
20 Espinho (U)	81 Regoufe (W-Sn)	142 Algaes de Portel (Zn-Pb)
21 Ferreiros (U)	82 Rio de Frades (Sn-W)	143 Arado do Castanheiro (Asbestos)
22 Fontainhas - Gradiz (U)	83 Baloco (Pb-Au)	144 Adória (W-Sn)
23 Fonte Velha (U)	84 Tinoca (Cu)	145 Várzea de Trevões (Pb-Zn-Ag)
24 Fontinha (U)	85 Barca de Alva (W-Sn)	146 Gourim (Sn)
25 Formiga (U)	86 Aparis (Cu)	147 Vale das Gatas (W-Sn)
26 Forte Velho (U)	87 Bofeta (Cu)	148 Cercal / Rosalgar (Mn)
27 Freixinho (U)	88 Defesa das Mercês (Cu)	149 Martinelo (Mn)
28 Freixiosa (U)	89 Juliana (Polimetálico)	150 Saramaga (Mn)
29 Lenteiros (U)	90 Poço das Freitas (Au)	151 Orada (Fe)
30 Luz (U)	91 França (Au-Ag)	152 Várzea (Pb-Zn)
31 Maria Dónis (U)	92 Montesinho (Sn)	153 Braçal (Pb)
32 Mestras (U)	93 Ribeira (W-Sn)	154 Coval da Mó e Bocanha (Pb)
33 Mondego Sul (U)	94 Azeiteiros (Cu)	155 Malhada (Pb)
34 Mortórios (U)	95 Sarzedas (W-Sb-Au)	156 Talhadas (Cu-Pb-Ag)
35 Pai Moniz (U)	96 Pejão - Germunde (Carvão)	157 Costas do Marão/Maria Isabel (Fe)
36 Pedreiros (U)	97 Terramonte (Pb-Zn-Ag)	158 Santa Leucádia (Pb)
37 Pêra do Moço (U)	98 Ferragudo (Mn)	159 Tarouca (W-Sn)
38 Picoto (U)	99 Argemela (Sn)	160 Moncorvo (Fe)
39 Pinhal do Souto (U)	100 Peixeiro (W)	161 Massueime (W-Sn-Li)
40 Póvoa de Cervães (U)	101 Santa Eulália (Sn-W-Ti)	162 Azenhas (Fe)
41 Prado Velho (U)	102 Mostardeira (Cu)	163 Covas (W)
42 Quinta das Seixas (U)	103 Lagoas do Paço (Mn)	164 Almendreiras (W-Sn)
43 Quinta do Bispo (U)	104 Fonte Santa (W)	165 Freixo de Numão (W-Sn)
44 Reboleiro (U)	105 Escádia Grande (Au-Ag)	166 Torrão da Moita (W)
45 Ribeira do Boco (U)	106 Góis - Srª da Guia (W)	167 Lagares - Rebentão (Sn-Nb-Ta-W)
46 Ribeira do Ferro (U)	107 Góis - Vale Pião (Sn)	168 Jales (Au)
47 Rosmaneira (Ra-U)	108 Banjas (Sb-Au)	169 Três Minas (Au)
48 Senhora das Fontes (U)	109 São Pedro da Cova (Carvão)	170 Alto São (Vila Cova) (Fe)
49 Sentinela (U)	110 Tapada do Lobo 2 (Qz-Felds)	171 Miguel Vacas (Cu)
50 Sevilha (U)	111 Caveira (Polimetálico)	172 Argozelo (Sn-W)
51 Tapada dos Mercados (U)	112 Lousal (Polimetálico)	173 Tuela (Sn)
52 Tentinelho (U)	113 Serra de Bois (Sn)	174 Cume (Sn-W)
53 Urgeiriça (Ra-U)	114 Monfortinho (Au)	175 Bejanca (W-Sn)
54 Valdante (U)	115 Segura (Ba-Pb-W-Sn)	
55 Vale da Abrutiga (U)	116 Murçós (W-Sn)	
56 Vale d'Arca (U)	117 Raseira (Qz-Felds)	
57 Vale Covo (U)	118 Balança (Mn)	
58 Vale da Videira (U)	119 Chança (Polimetálico)	
59 Vale do Tamão (U)	120 São Domingos (Polimetálico)	
60 Vales (U)	121 São Martinho de Angueira (Sn-W)	
61 São Domingos (U)	122 Freixeda (Au-Ag)	

## Resíduos resultantes da exploração mineira

São diversos os resíduos que podem advir da exploração mineira sendo a sua classificação descrita na Lista Europeia de Resíduos (LER). A LER substitui o Catálogo Europeu de Resíduos (CER) e pode ser consultada na portaria nº 209/204 de 3 de Março (APA, 2013). Os resíduos considerados perigosos, de acordo com os critérios da Directiva 91/689/CEE, são identificados na LER pelo símbolo “ \* ”.

O código LER que identifica um determinado resíduo é composto por seis dígitos sendo que os dois primeiros indicam o capítulo e os dois seguintes o subcapítulo em que este se insere. Esta tipologia de resíduos é denominada no LER por resíduos da prospecção e exploração de minas e pedreiras, bem como de tratamentos físicos e químicos das matérias extraídas. Os resíduos incluídos neste capítulo do LER são apresentados na tabela 2.3.

Estes são os principais resíduos associados à exploração de minérios. Existem, contudo, outros resíduos produzidos que decorrem, geralmente, de operações de manutenção paralelas à actividade em questão, e.g, óleos e trapos provenientes da manutenção da maquinaria e de oficinas de apoio ao parque industrial.

Os resíduos gerados pela exploração mineira, assim como as suas características, dependem de vários aspectos. A forma como os minerais ocorrem na natureza não possibilita, geralmente, a sua utilização directa. Eles podem ocorrer com diferentes concentrações, associados a outros minerais sem interesse económico, ou prejudiciais ao processo industrial a que se destinam, e em granulometrias diferentes do pretendido (PORMIN, s.d.) o que influenciará a quantidade e composição físico-química do rejeitado final.

Existem diversos processos de exploração de minério cujo objectivo é tornar os minerais adequados à utilização a que se destinam. Entre eles a fragmentação, classificação e concentração. Os resíduos resultantes dos processos de concentração são designados como rejeitados.

Os diferentes processos de exploração mineira influenciam de diferentes formas os resíduos gerados, quer pela eficiência de recuperação (quanto mais baixa maior quantidade de minério é tratado e consequentemente mais resíduos são gerados) quer pelas técnicas e reagentes usados. A moagem a húmido, por exemplo, não produz poeiras como a moagem a seco a a amalgamação gera rejeitados com constituintes químicos diferentes da cianetação.

**Tabela 2.3 – Resíduos associados à indústria extractiva.**

<b>Códigos LER</b>	<b>Descrição</b>
01	Resíduos da prospecção e exploração de minas e pedreiras, bem como de tratamentos físicos e químicos das matérias extraídas:
01 01	Resíduos da extracção de minérios:
01 01 01	Resíduos da extracção de minérios metálicos.
01 01 02	Resíduos da extracção de minérios não metálicos.
01 03	Resíduos da transformação física e química de minérios metálicos:
01 03 04 (*)	Rejeitados geradores de ácidos, resultantes da transformação de sulfuretos.
01 03 05 (*)	Outros rejeitados contendo substâncias perigosas.
01 03 06	Rejeitados não abrangidos em 01 03 04 e 01 03 05.
01 03 07 (*)	Outros resíduos contendo substâncias perigosas, resultantes da transformação física e química de minérios metálicos.
01 03 08	Poeiras e pós não abrangidos em 01 03 07.
01 03 09	Lamas vermelhas da produção de alumina não abrangidas em 01 03 07.
01 03 99	Outros resíduos não anteriormente especificados.
01 04	Resíduos da transformação física e química de minérios não metálicos:
01 04 07 (*)	Resíduos contendo substâncias perigosas, resultantes da transformação física e química de minérios não metálicos.
01 04 08	Gravilhas e fragmentos de rocha não abrangidos em 01 04 07.
01 04 09	Areias e argilas.
01 04 10	Poeiras e pós não abrangidos em 01 04 07.
01 04 11	Resíduos da preparação de minérios de potássio e de sal-gema não abrangidos em 01 04 07.
01 04 12	Rejeitados e outros resíduos, resultantes da lavagem e limpeza de minérios, não abrangidos em 01 04 07 e 01 04 11.
01 04 13	Resíduos do corte e serragem de pedra não abrangidos em 01 04 07.
01 04 99	Outros resíduos não anteriormente especificados.
01 05	Lamas e outros resíduos de perfuração:
01 05 04	Lamas e outros resíduos de perfuração contendo água doce.
01 05 05 (*)	Lamas e outros resíduos de perfuração contendo hidrocarbonetos.
01 05 06 (*)	Lamas e outros resíduos de perfuração contendo substâncias perigosas.
01 05 07	Lamas e outros resíduos de perfuração contendo sais de bário não abrangidos em 01 05 05 e 01 05 06.
01 05 08	Lamas e outros resíduos de perfuração contendo cloretos não abrangidos em 01 05 05 e 01 05 06.
01 05 99	Outros resíduos não anteriormente especificados
(*) Resíduos Perigosos	
Fonte: Portaria nº 209/204 de 3 de Março.	

O processo de concentração pode ser realizado recorrendo a diferentes métodos e influenciando também as características dos rejeitados. O mais antigo método de concentração é a separação manual baseada na observação, e.g., a mineração artesanal de ouro aluvionar. A separação gravítica é efectuada utilizando ar ou água como meio e baseia-se na diferença de densidades, através de uma mesa oscilatória inclinada em que o minério mais denso se separa do restante material. A separação magnética, que pode ser efectuada em meio seco ou húmido, é utilizada na concentração de minerais com propriedades magnéticas recorrendo a campos magnéticos naturais ou induzidos (PORMIN, s.d.). O processo de flotação, aplicável a minérios de baixo teor e granulometria fina, é realizado em meio aquoso com reagentes e tem por base o comportamento físico-químico e as propriedades hidrofóbicas das partículas de minério em suspensão no meio. A concentração é conseguida, neste caso, pela adsorção dos minerais a bolhas de ar introduzidas na suspensão e pelo uso de reagentes floclulantes (Somincor, 2010; PORMIN, s.d.).

A amalgamação de ouro com mercúrio é um método de concentração que se baseia na aderência preferencial do ouro ao mercúrio na presença de água e ar. Para tal a polpa de minério de ouro é passada por uma placa inclinada que tem na superfície mercúrio (Souza, 1989). Outro método de concentração de ouro é a cianetação que consiste na solubilidade deste metal em solução alcalina de cianeto. Apesar da eficiência do processo ele não é adequado a todos os minérios de ouro e apresenta, tal como a amalgamação, sérios riscos para a saúde e para o ambiente. A toxicidade dos cianetos reside no facto de inibirem o metabolismo do oxigénio (Souza, 1989). Já o mercúrio é um metal pesado considerado como um disruptor endócrino.

Os rejeitados provenientes dos processos de concentração podem ter vários destinos. As operações de eliminação usuais em Portugal são a deposição no solo, em profundidade ou à superfície, e a descarga em massas de água (INE, 2013; NetResíduos; 2013). Quanto a operações de valorização a informação disponível no portal português da gestão de resíduos (NetResíduos) indica que, do total de operações existentes (vide tabela 2.4), as utilizadas pelos operadores registados são as que têm a indicação “Sim”.



**Tabela 2.4 – Operações de valorização de resíduos publicadas no Anexo III da Lista Europeia de Resíduos (LER).**

<b>Código</b>	<b>Operação de valorização</b>	<b>Operação licenciada</b>
R01	Utilização principal como combustível ou outros meios de produção de energia	
R02	Recuperação/regeneração de solventes	Sim
R03	Reciclagem/recuperação de substâncias orgânicas não utilizadas como solventes (incluindo digestão anaeróbia e ou compostagem e outros processos de transformação biológica)	Sim
R04	Reciclagem/recuperação de metais e compostos metálicos	Sim
R05	Reciclagem/recuperação de outros materiais inorgânicos	Sim
R06	Regeneração de ácidos ou bases	
R07	Valorização de componentes utilizados na redução de poluição	
R08	Valorização de componentes de catalisadores	
R09	Refinação de óleos e outras reutilizações de óleos	
R10	Tratamento do solo para benefício agrícola ou melhoramento ambiental	
R11	Utilização de resíduos obtidos a partir de qualquer das operações enumeradas de R01 a R10	
R12	Troca de resíduos com vista a submetê-los a uma das operações enumeradas de R01 a R11	Sim
R13	Armazenamento de resíduos destinados a uma das operações enumeradas de R01 a R12 (com exclusão do armazenamento temporário, antes da recolha, no local onde os resíduos foram produzidos)	Sim
Sim - Operações efectuadas por operadores licenciados em Portugal		
Adaptado de NetResíduos (2013).		

Como se pode ver pela tabela 2.4, em Portugal as operações de valorização R02, R03, R04, R05, R12 e R13 são realizadas por operadores licenciados sendo que as restantes operações de valorização não são geridas/operadas por entidades licenciadas a nível nacional.

Para além destes destinos os rejeitados podem ainda ser usados como backfill em minas subterrâneas para suporte do chão e das paredes das galerias (EPA, 1994). Este processo é utilizado já em várias minas das quais a mina de Neves-Corvo é um exemplo (Somincor, 2010).

## 2.2 Valorização de rejeitados de minérios metálicos

A concentração de minérios gera, em paralelo com o produto final, rejeitados que podem ser alvo de eliminação ou valorização. De acordo com dados do INE a valorização deste tipo de resíduos é ainda pouco expressiva quando comparada com a quantidade de resíduos eliminados (vide tabela 2.2). A valorização de rejeitados pode minimizar a quantidade de resíduos e consequente DAM assim como criar um produto de valor comercial (Englert, s.d.). Por outro lado a utilização de rejeitados como fonte de matéria-prima pode reduzir o consumo de recursos naturais explorados com o mesmo fim.

Diversas utilizações de rejeitados têm sido aplicadas assim como estudadas e desenvolvidas neste âmbito. Actualmente os rejeitados são já utilizados na produção de material de enchimento das galerias subterrâneas de minas (*paste fill*), e.g. na mina de Neves-Corvo da Somincor (Somincor, 2010; Alakangas *et al*, 2013). Após o espessamento dos rejeitados estes são misturados com outros materiais para a produção de uma massa de enchimento com características específicas de acordo com os espaços a encher. Este tipo de utilização apresenta não só vantagens económicas, já que permite taxas de extracção de minério mais elevadas e maior estabilidade das galerias, como ambientais, pois diminui a área necessária para a sua deposição e os riscos associados. A utilização como *paste fill* não pode, contudo, substituir completamente a deposição superficial e é, por este motivo, usada em combinação com outras formas de deposição, e.g., deposição no solo e a utilização de escombros como cobertura da deposição de rejeitados (Alakangas *et al*, 2013).

Existem, ainda, poucos estudos sobre o efeito a longo prazo da utilização de rejeitados como *paste fill* nas massas de água superficiais e subterrâneas. Apesar disso, este tipo de utilização tem sido divulgado como vantajoso (Alakangas *et al*, 2013).

A dessulfurização de rejeitados é outra tecnologia que tem sido estudada por Bois *et al* (2004) como uma alternativa na gestão de rejeitados com potencial de lixiviação ácida. De acordo com estes autores existem diferentes abordagens para o controlo da DAM, seja pela limitação de água, de oxigénio ou de sulfuretos. A dessulfurização é um processo que gera uma fracção concentrada de resíduos contendo sulfuretos e outra fracção praticamente inerte que Bois *et al* (2004) propõem como material de cobertura de resíduos para prevenção de DAM. A quantidade de resíduos potencialmente acidificantes é reduzida por flotação não selectiva.

Englert *et al* (s.d.) apresenta a possibilidade de usar rejeitados de pirite para obtenção de concentrados de pirite por elutriação com água. O seu estudo assentou no facto de grandes quantidades de rejeitado do processamento de carvão mineral serem todos os anos gerados no Brasil e contendo elevados teores de pirite. O método estudado, apesar de aberto a novos desenvolvimentos, permite a separação e concentração de pirite. Esta pode posteriormente ser usada na obtenção de concentrados de sulfato férrico (Vigânico *et al*, 2011) para utilização como agente coagulante em tratamento de águas (Englert *et al*, s.d.).

O trabalho de Vigânico *et al* (2011) incidiu também sobre os rejeitados de pirite provenientes do processamento de carvão. A redução da quantidade de resíduos através da obtenção de concentrados de pirite e sua conversão em produtos com interesse económico é a solução estudada. Recorrendo a métodos biohidrometalúrgicos e a radiação UV Vigânico *et al* (2011) produziram sulfato de ferro heptahidratado que tem aplicações na agricultura, em fertilizantes, e na indústria farmacêutica como excipiente.

A recuperação de ferro de rejeitados piritosos foi abordada por Li *et al* (2010) tendo como base propulsora do estudo o rápido desenvolvimento da indústria chinesa do ferro e do aço bem como a escassez de minérios de ferro na China. Actualmente a China importa concentrados de ferro e os seus valores encontram-se cotados com base no seu teor (TSI, 2013). Os rejeitados passam a ser encarados como uma fonte secundária de ferro cuja utilização se prevê ainda como uma solução para a diminuição deste tipo de resíduos e diminuição dos riscos que lhe estão associados. A magnetização dos rejeitados por calcinação antecede a separação magnética no método proposto. Foram optimizados vários parâmetros para aumentar a eficiência do processo. Apesar disso os custos da recuperação de ferro por si só tornam a processo inviável em termos económicos pelo que Li *et al* (2011) sugerem, a par da separação de ferro, a utilização dos resíduos gerados para produção de materiais cimentícios.

Actualmente resíduos da concentração de pirite são usados como fonte de matéria-prima por uma empresa dos Estados Unidos da América, a Magnetation LLC. Esta empresa utiliza resíduos e rejeitados eliminados de minério de ferro para, através de processos electromagnéticos, concentrar o seu teor de ferro em valores mínimos de 65% (CNN Money, 2013). Este teor permite a sua comercialização como concentrado de minério de ferro nos mercados internacionais de acordo com cotações de referência (TSI, 2013). Os principais custos inerentes ao método tradicional de exploração mineira advêm dos gastos energéticos para a extracção, fragmentação e moagem do minério. A Magnetation LLC tem a vantagem de ter custos de operação e de matéria-prima reduzidos já que os resíduos e rejeitados eliminados existem em abundância, a sua extracção é fácil e económica e o material já se encontra moído (CNN Money, 2013).

O enxofre é outro dos possíveis constituintes dos resíduos, particularmente nos rejeitados de sulfuretos polimetálicos. Tendo em consideração as aplicações que o enxofre tem actualmente na indústria, este tipo de rejeitado pode ser considerado uma potencial fonte deste elemento. Entre as aplicações de maior relevo estão a produção de ácido sulfúrico, borracha, pólvora, fungicidas, fertilizantes e branqueamento de papel.

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral do Brasil (DPNM) (2011) parte do enxofre como matéria-prima é obtido a partir dos subprodutos da concentração de sulfuretos, e.g. do rejeitado de pirites da mineração de carvão. Os sulfuretos representam aproximadamente 70 % da fonte produção de enxofre no Brasil sendo a Votorantim Metais uma das empresas que realiza esta recuperação (DPNM, 2009).

O cobre é outro produto que pode ser obtido pela valorização de rejeitados de minério em esteja presente. Antonijević *et al* (2008) analisaram esta possibilidade recorrendo para isso ao estudo de rejeitados provenientes do processo de flotação de minérios de uma mina de cobre. Após determinarem a composição dos rejeitados testaram a dissolução ácida dos mesmos conseguindo separar até 80% do cobre presente. Foi possível separar ferro nos seus ensaios embora a percentagem não fosse além dos 3%. O estudo mostrou ainda que a dissolução ácida dos rejeitados solubilizou também arsénico e iões  $H^+$  que, por ficarem em solução, deixam de representar um risco de contaminação uma vez que não estão presentes no resíduo final deste processo.

## Capítulo 3 - Caso de estudo: Minérios de cobre e zinco da Mina de Neves-Corvo

A Somincor é uma empresa, constituída em 1980, que opera na extracção e preparação de minérios metálicos não ferrosos. Em 2004 a empresa foi vendida à Eurozinc. Posteriormente, em Novembro de 2006, passou a integrar o Grupo Lundin cuja operação está distribuída mundialmente e abrange a exploração de metais preciosos, metais base, petróleo, urânio, diamantes e a produção de energia solar.

Explora a Mina de Neves – Corvo, a maior mina de cobre e zinco da comunidade europeia, e efectuou, em Junho de 2013, um novo pedido de concessão de exploração mineira para um outro depósito na mesma zona, denominado Semblana.

Os mais recentes dados estatísticos da sua laboração são expressos na tabela 3.1, adaptada do relatório do 2º trimestre de 2013 divulgado pela Lundin Mining Corporation.

**Tabela 3.1 – Dados estatísticos operacionais da Mina de Neves-Corvo.**

	2013			2012				
	Total	2º trim.	1º trim.	Total	4º trim.	3º trim.	2º trim.	1º trim.
Minério extraído, Cobre (kt)	<b>1 243</b>	648	595	<b>2 507</b>	648	577	638	644
Minério extraído, Zinco (kt)	<b>477</b>	266	211	<b>530</b>	178	107	132	113
Minério moído, Cobre (kt)	<b>1 233</b>	654	579	<b>2 512</b>	648	597	634	633
Minério moído, Zinco (kt)	<b>477</b>	264	213	<b>543</b>	181	104	135	123
Teor por tonelada								
Cobre (%)	<b>2.5</b>	2.5	2.7	<b>2.6</b>	2.2	2.7	2.8	2.9
Zinco (%)	<b>6.4</b>	6.6	6.2	<b>7.3</b>	7.1	7.2	7.2	7.6
Recuperação								
Cobre (%)	<b>88.3</b>	86.0	90.8	<b>88.2</b>	85.6	86.0	90.0	91.1
Zinco (%)	<b>74.8</b>	76.1	73.2	<b>71</b>	70.5	78.2	78.5	74.6
Teor do concentrado								
Cobre (%)	<b>23.6</b>	23.5	23.6	<b>23.9</b>	23.6	24.2	23.9	24.0
Zinco (%)	<b>48.1</b>	48.5	47.5	<b>47.3</b>	47	46.6	48.1	47.3
Produção (metal contido)								
	<b>28</b>							
Cobre (t)	<b>416</b>	14 102	14 314	<b>58 559</b>	11 988	14 012	15 950	16 609
	<b>24</b>							
Zinco (t)	<b>203</b>	13 940	10 263	<b>30 006</b>	9 533	5 834	7 619	7 020
Chumbo (t)	<b>231</b>	231	-	<b>87</b>	39	48	-	-
Prata (koz)	<b>641</b>	314	327	<b>961</b>	282	178	240	261

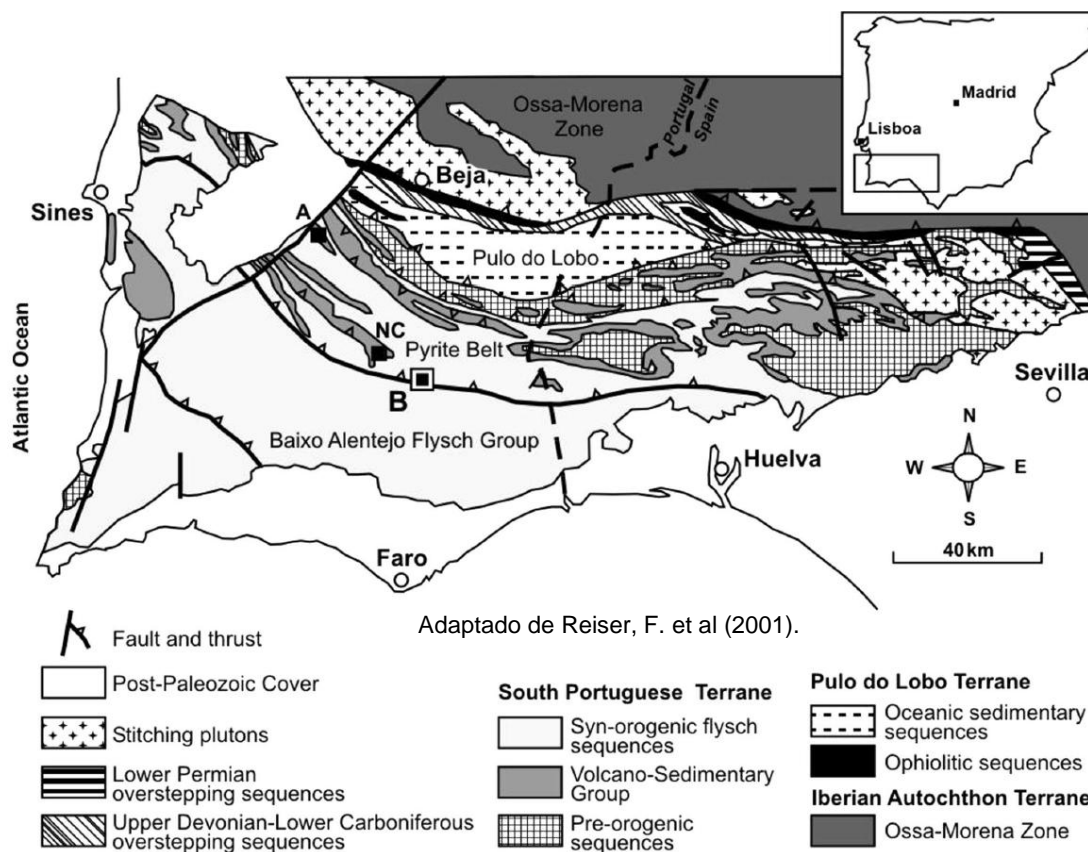
- Dados não disponibilizados

Adaptado de Lundin Mining (2013)

O cobre e o zinco são, efectivamente, os metais com maior expressão na actividade da Somincor. Com valores mais modestos mas ainda assim significativos resultam da exploração da mina chumbo e prata.

### 3.1 Enquadramento Geológico e regional

A mina de Neves - Corvo situa-se 15 km a sudoeste de Castro Verde, na região do Baixo Alentejo. São aqui extraídos, do jazigo de Neves – Corvo, os minérios de onde obtêm principalmente cobre e zinco. O jazigo é composto por cinco massas de sulfuretos polimetálicos maciços (Neves, Corvo, Graça, Zambujal e Lombador), que estão inseridos na Faixa Piritosa Ibérica (FPI), como se pode ver na figura 3.1.



**Figura 3.1 - Mapa Geológico da Faixa Piritosa Ibérica com localização dos seus principais jazigos minerais. A – Aljustrel, NC – Neves corvo, B – Barrigão.**

A FPI constitui uma vasta área geográfica do sul da Península Ibérica com, aproximadamente, 250 km de comprimento e 30 a 60 km de largura, desenvolvendo-se desde Alcácer do Sal em Portugal, até Sevilha, em Espanha. Esta massa geológica é constituída maioritariamente de sulfuretos, que superam os 2.500 milhões de toneladas métricas (Mt), sendo o principal constituinte a pirite (FeS<sub>2</sub>). De acordo com Relvas *et al* (2007) os depósitos médios da FPI contêm 30.1 Mt de sulfuretos maciços que apresentam concentrações na ordem de 0.85% de cobre (Cu), 1.13% de zinco (Zn), 0.53% de chumbo (Pb), 38.5 g/t de prata (Ag) e 0.8% de ouro (Au). Existem, no entanto, concentrações mais levadas destes elementos e concentrações significativas de calcopirite, esfalerita e galena em determinados jazigos sendo o de Neves-Corvo um deles. Pelos teores de cobre é considerado o maior jazigo de cobre da União Europeia.

Os minerais explorados pela Somincor são a calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), a esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) e a galena ( $\text{PbS}$ ), classificados como sulfuretos metálicos, de onde são obtidos concentrados de cobre, zinco e chumbo, respectivamente.

### 3.2 Processo de concentração de minérios

O minério extraído na mina sofre uma primeira britagem ainda no seu interior atingido um diâmetro inferior a 3cm. É então transportado até à superfície onde sofre nova britagem (vide figura 3.2).



**Figura 3.2 – Britagem superficial que alimenta um silo à boca da lavaria de cobre.**

Uma vez atingida a granulometria indicada o minério segue para a etapa de concentração dos metais que é efectuada em duas lavarias recorrendo a processos de moagem, flutuação e classificação (figura 3.3).



**Figura 3.3 – À direita série de cinco moinhos da lavaria de cobre. À esquerda série de células de flutuação da lavaria de zinco.**



A lavaria de cobre encontra-se em funcionamento desde 1988 e um novo circuito para recuperação de cobre e zinco no rejeitado entrou em funcionamento em 2009 aumentando significativamente a eficiência do processo. Na figura 3.4 pode observar-se o concentrado de cobre produzido pela lavaria.



**Figura 3.4- Célula de espessamento de concentrado de cobre.**

A lavaria de zinco é o resultado da reconversão da anterior lavaria de estanho tendo iniciado a operação em 2006. Em 2008 iniciou-se a recuperação de cobre presente nos minérios de zinco. A sua recuperação é conseguida através da alimentação dos rejeitados da lavaria de zinco no novo circuito de rejeitados da lavaria de cobre.

Os processos de concentração de minério encontram-se esquematizados nos diagramas que se apresentam em seguida nas figuras 3.5 e 3.6.



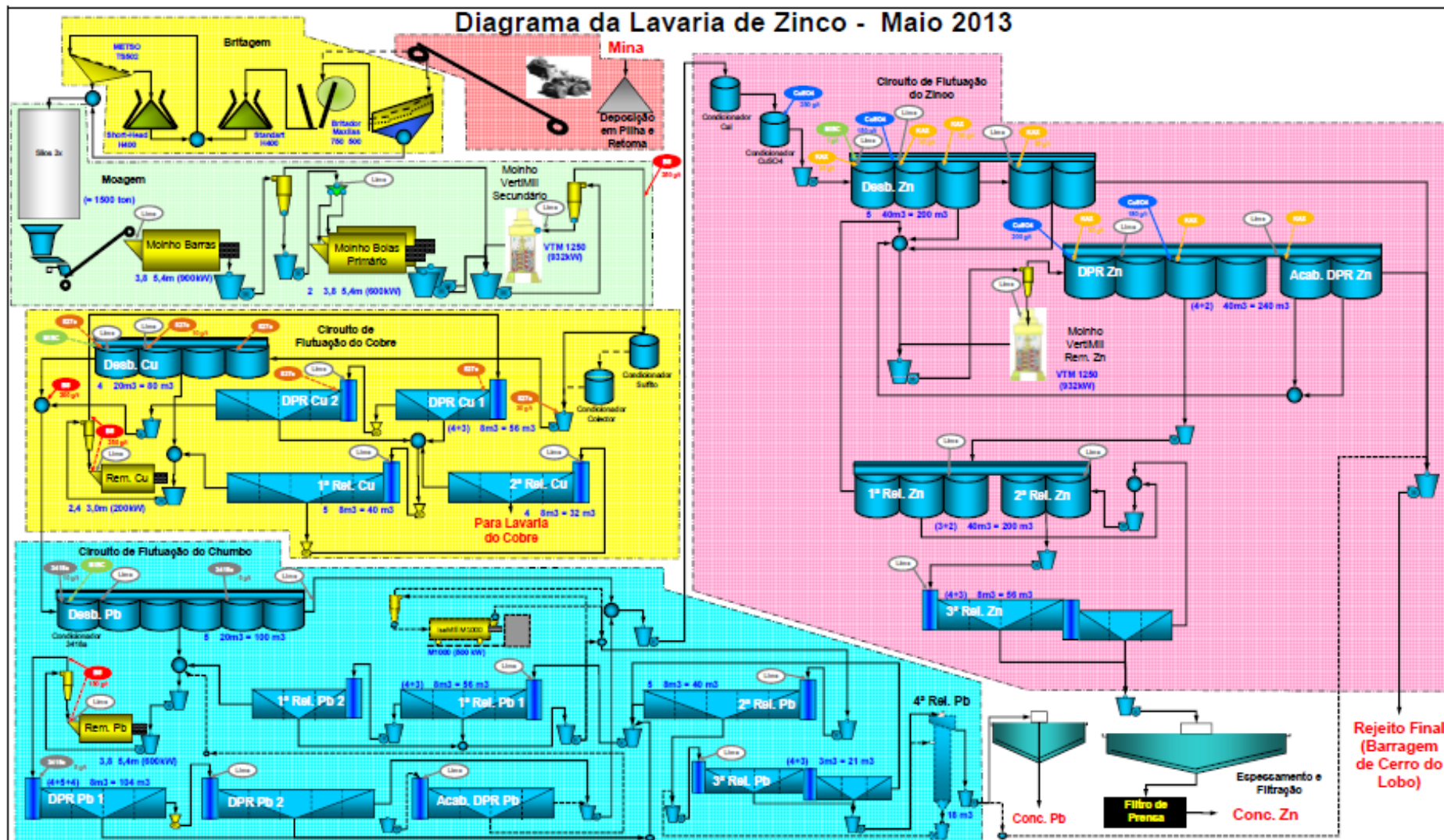


Figura 3.5 – Diagrama da lavaria de zinco.

Fonte: Felício (2013b).



### 3.3 Caracterização dos resíduos, Barragem de rejeitados e potenciais impactes ambientais

Dos processos de concentração de minérios resultam resíduos denominados nesta área de actividade por rejeitados ou polpa. Os rejeitados consistem numa lama que é separada na etapa final do circuito de rejeitados (RC) por meio de hidrociclones. Este circuito compreende uma série de células de flutuação e, numa fase intermédia, um moinho *Isamill* (vide figura 3.7) que efectua a remoagem dos rejeitados e a classificação por granulometria.



**Figura 3.7 – Moinho Isamill do circuito de rejeitados (RC) da lavaria de cobre.**

A granulometria aproximada de ambos os rejeitados é de 35  $\mu\text{m}$ . Já o pH pode diferir ligeiramente sendo de, aproximadamente, 12 no caso no rejeitado de zinco e de 11 no rejeitado de cobre. O valor de rejeitados produzidos em 2011 foi de 2.9 milhões de toneladas (Oliveira, 2012) e o valor estimado de rejeitados produzidos em 2012 é de aproximadamente 2.5 milhões de toneladas (2 500 kt), das quais cerca de  $\frac{1}{4}$  é de rejeitado de zinco (Felício, 2013a). Os rejeitados das lavarias têm actualmente dois destinos possíveis:

- ✓ Barragem de rejeitados – Barragem de Cerro do Lobo
- ✓ Unidades de *paste fill* e *back fill*

Quando as unidades de paste fill e back fill estão em funcionamento aproximadamente 50 a 60% do peso de rejeitados é utilizado como enchimento das frentes de exploração na mina. A unidade de back fill produz uma mistura de 94% de areia, 3% de rejeitados e 3% de cimento. Já a unidade de paste fill utiliza 95 a 99% de rejeitados espessados e 1 a 5% de cimento para produzir a pasta de enchimento (Felício, 2013a e 2013c).



Todo o restante rejeitado (vide tabela 3.2) é depositado actualmente sob a forma de pasta em células construídas para o efeito na Barragem de Cerro do Lobo que se localiza a cerca de 4km da área industrial, no concelho de Almodôvar.

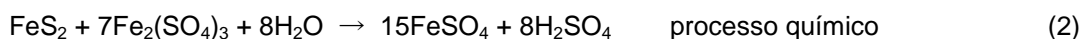
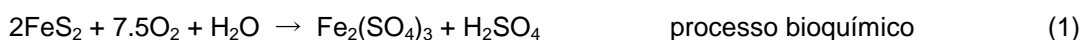
**Tabela 3.2 – Rejeitados produzidos em 2012 pela Somincor**

Quantidade de rejeitados produzidos em 2012 (kt)	
2500	
Quantidade de rejeitados depositados na barragem de Cerro do Lobo (kt)	
1000	
Rejeitados de cobre (kt)	Rejeitados de zinco (kt)
750	250
Fonte: Somincor, 2013.	

De acordo com o LoM (*Life of Mine plan*) de Neves-Corvo a cota final da barragem de rejeitados para deposição subaquática seria atingida em 2011 pelo que se iniciou em 2001 o estudo de novas soluções para a deposição dos rejeitados (Oliveira, 2011). Assim, à luz das perspectivas de exploração de novos jazigos entretanto descobertos, foi planeada uma expansão sequencial da barragem recorrendo à construção de novas células (Oliveira, 2011 e 2012).

As barragens de rejeitados são estruturas construídas para a retenção dos rejeitados provenientes da concentração de minérios. Têm associado um potencial impacte ambiental e por esse motivo exigem uma cuidada gestão não só dos resíduos como da própria estrutura (Espósito, 2010). Segundo Grangeia *et al* (2011) ocorreram já episódios de derramamento de lamas, metais dissolvidos e partículas metálicas reactivas para o meio ambiente como resultado de falhas das estruturas de retenção. O acidente ocorrido na barragem de rejeitados da mina Aznalcollar em Espanha (Abril, 1998) é um dos exemplos. Foram afectados 2656 ha do Parque Nacional de Doñana pelo derrame de mais de 5 milhões de metros cúbicos de resíduos tóxicos.

O impacte ambiental é potencialmente mais elevado quando o minério explorado é constituído por sulfuretos. Estes minerais são particularmente instáveis na presença de água e oxigénio (Grande *et al*, 2010; Prado *et al*, 2011) pois, através de processos bioquímicos (Antonijević *et al*, 2008; Gorgievski *et al*, 2009), estão na origem do fenómeno de drenagem ácida de mina (DAM). Os rejeitados da concentração de sulfuretos são disso exemplo pois têm na sua constituição principalmente pirite e da sua lixiviação resulta ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de acordo com as reacções que se seguem (Gorgievski, 2009):





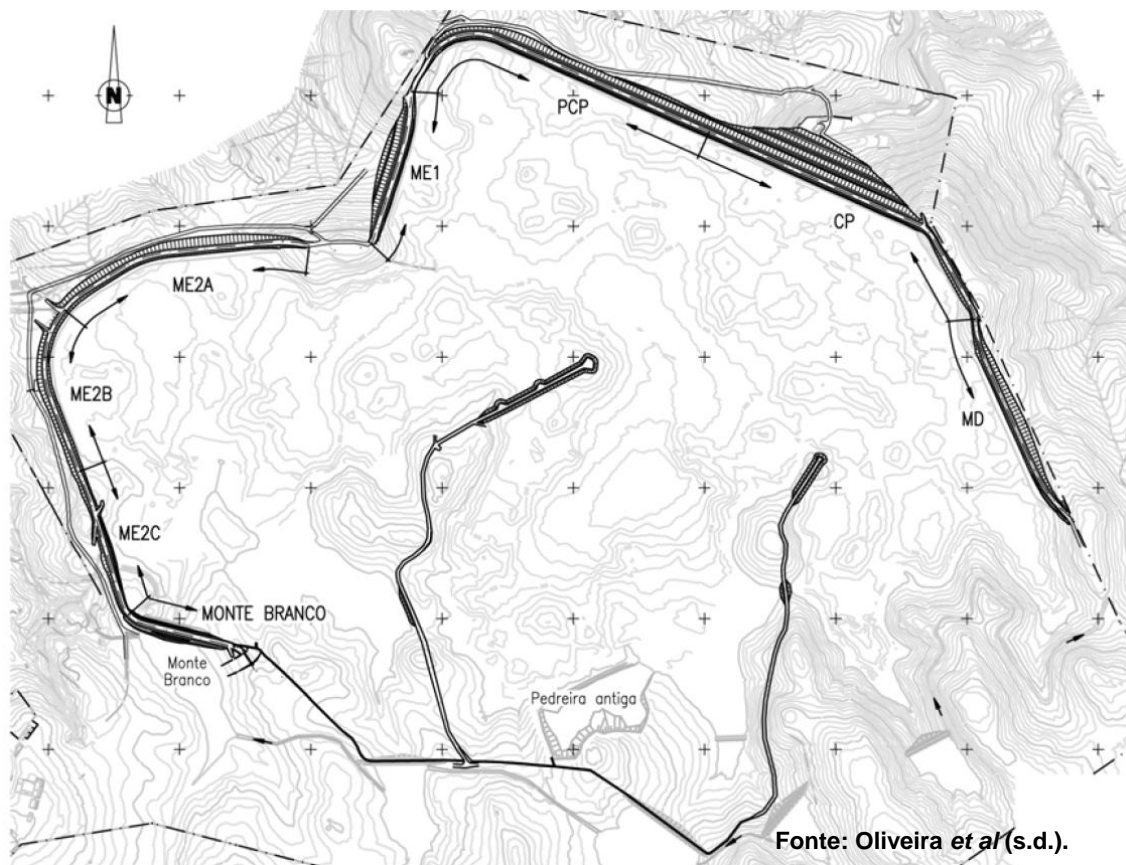
Assim, a ruptura, a contaminação do solo e águas subterrâneas, a DAM e a precipitação secundária de metais são riscos apontados por Grangeia *et al* (2011) como estando associados às barragens de rejeitados.

A instalação de resíduos do Cerro do Lobo (IRCL) é uma barragem de rejeitados que consiste num aterro de resíduos construído sob a forma de barragem. A sua construção foi efectuada de forma faseada e contemplou três alteamentos.

A IRCL foi construída inicialmente como barragem zonada com um núcleo central argiloso e com os maciços estabilizadores compostos por escombros da mina. Como sistema drenante foi usado um filtro sub-vertical a jusante do núcleo ligado a tapetes drenantes no fundo. Os tapetes drenantes do corpo principal da barragem foram ligados a uma trincheira drenante para permitir a concentração das águas de infiltração num único poço e posterior bombeamento de retorno à barragem (Oliveira *et al*, s.d.).

Nos três alteamentos que se seguiram foi utilizada uma geomembrana em PEAD (polietileno de alta densidade) em vez do núcleo argiloso e procedeu-se à substituição gradualmente crescente dos escombros da mina por material de pedreira (Oliveira *et al*, s.d.).

Aqui os rejeitados foram depositados de forma subaquática até 2010. Para garantir a descarga nula no meio ambiente circundante foram construídas 5 barragens de derivação em posições estratégicas e interligadas de forma a desviar as afluições naturais da bacia hidrográfica pelos flancos da barragem de rejeitados. Assim, o único contributo natural para o aumento da cota de água da barragem de rejeitados seria a precipitação (Oliveira *et al*, s.d.).



**Figura 3.8 – Planta geral da barragem e do desvio das águas pluviais.**

Actualmente a IRCL tem 3,3 km de desenvolvimento total ao nível do coroamento e 42 m de altura máxima acima da fundação. É constituída pelo corpo principal e por 3 portelas tendo uma capacidade total de 20 hm<sup>3</sup> e de 17 hm<sup>3</sup> para armazenamento subaquático de rejeitados (Oliveira, 2012) (vide figuras 3.8 e 3.9).



**Figura 3.9 – À esquerda corpo principal da barragem. À direita coroamento da barragem com os marcos de protecção.**

Em 2001, após a percepção de que a barragem esgotaria a sua capacidade antes do término da actividade prevista da mina, iniciaram-se estudos no sentido de solucionar a futura

deposição dos rejeitados. As três alternativas ponderadas consistiam na construção de uma nova barragem, num novo alteamento da barragem já existente e na deposição dos rejeitados sob a forma pasta. As duas primeiras alternativas foram descartadas devido a dificuldades legais, técnicas e económicas (Oliveira, 2011).

Desta forma surgiu o designado “Projecto da Pasta” cujo desenvolvimento estudou três aspectos:

- ✓ O uso de um espessador de cone profundo para tornar os rejeitados numa pasta,
- ✓ A construção de diques com escombros da mina para criar áreas mais pequenas de deposição e assim reduzir o tempo de exposição da pasta,
- ✓ O armazenamento do escombros na albufeira da IRCL uma vez que as escombrelas deverão ser removidas no final de vida da mina.

Na figura 3.10 podem observar-se várias etapas da fase piloto que permitiu este estudo.

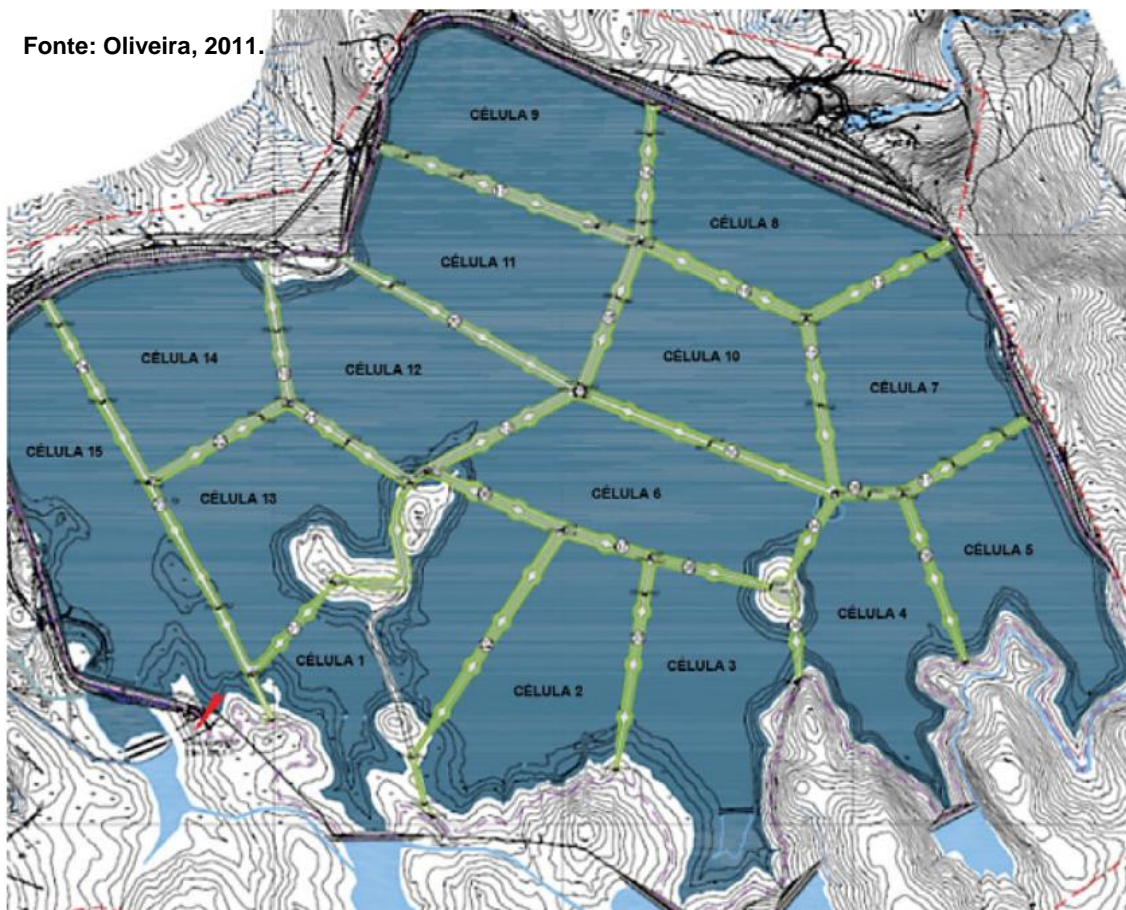


**Figura 3.10 – Em cima à esquerda Espessador piloto, em cima à direita pasta produzida no ensaio piloto, em baixo à esquerda início da cobertura da área piloto, em baixo à direita conclusão da cobertura da área piloto.**

Em 2009 teve início a construção da central de produção de pasta e as células para a sua deposição. O estudo permitiu, também, testar três tipos diferentes de cobertura para as células de deposição. Estão já em funcionamento quatro células de deposição de pasta e projectadas mais onze (Oliveira, 2011 e 2012) a construir dentro da própria barragem (vide figura 3.11).



Fonte: Oliveira, 2011.



**Figura 3.11 – Geometria das 15 células projectadas e diques a construir com escombros da mina.**

A construção sequencial das 15 células dentro da albufeira será conseguida através da construção de diques de escombros. As células serão cobertas com uma primeira camada de escombros com 1 metro de altura, uma camada intermédia de 0,4 metros de material grosseiro de pedreira que servirá de barreira à capilaridade e, finalmente, uma camada de 0,5 metros de solo (Oliveira, 2011). A monitorização dos lixiviados das células piloto durante dois anos demonstrou que o pH nas células com rejeitado a descoberto atingia o valor 2. Já nas células cobertas o seu valor não desceu abaixo de 6,5 uma vez que não existia oxigénio disponível, na camada de rejeitados, em quantidade suficiente para ocorrer oxidação (Gorgievski, 2009; Alakangas *et al*, 2013).

A elevada retenção de água nas camadas impede a migração de oxigénio e, consequentemente, a oxidação dos rejeitados (Bois *et al*, 2004). Assim, a composição da cobertura foi projectada para permitir infiltração de água em quantidade igual ou superior à drenagem da base da célula garantido, desta forma, um nível freático elevado na camada de rejeitados e consequentemente a indisponibilidade de oxigénio atmosférico. (Oliveira, 2011).

O “Projecto da Pasta” pretende reconverter a IRCL substituindo a deposição subaquática de rejeitados pela deposição superficial de rejeitados em pasta (Lopes, 2013). Segundo Oliveira



(2011) este tipo de operação de eliminação apresenta as seguintes vantagens sobre a deposição subaquática:

- ✓ Redução da oxidação dos sulfuretos e geração de lixiviados, o que minimiza os impactes ambientais,
- ✓ Optimização da estabilidade geotécnica, geoquímica e hidrogeológica,
- ✓ Encerramento progressivo da IRCL durante a actividade da empresa,
- ✓ Co-deposição de pasta de rejeitados e de escombros da mina na IRCL,
- ✓ Capacidade suficiente da IRCL para o total das reservas actualmente conhecidas.

As vantagens apresentadas por Oliveira representam uma melhoria significativa em termos ambientais quando comparadas com a deposição subaquática. Um próximo passo poderá ser a utilização dos rejeitados como fonte de matéria-prima o que, a ser viável, representará não só uma mais-valia económica como uma mais-valia ambiental.



## Capítulo 4 - Metodologia adoptada para a valorização dos rejeitados

A metodologia adoptada na valorização de rejeitados consistiu nos pontos apresentados na figura 4.1.

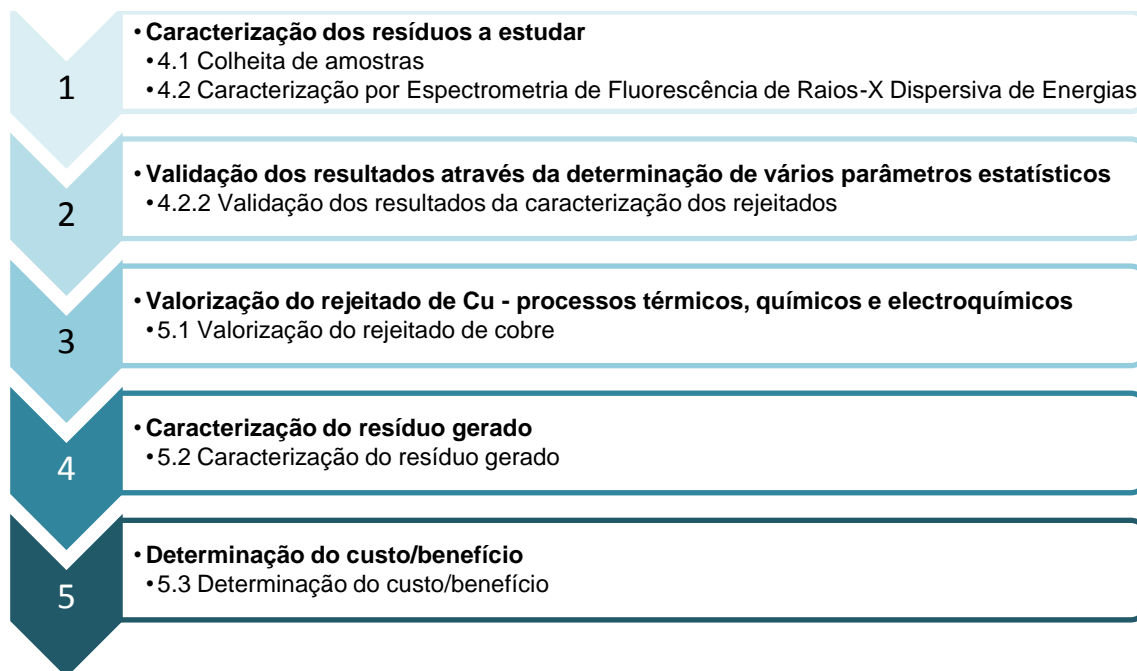


Figura 4.1 – Esquema metodológico de caracterização e valorização de rejeitados.

### 4.1 Colheita de amostras

No âmbito deste trabalho foram cedidas pela Somincor amostras de rejeitados da concentração de minério de cobre e da concentração de minério de zinco referentes ao período de laboração do ano de 2012. Estes rejeitados são separados no circuito de rejeitados de cobre (RC) integrado na lavaria de cobre.

Apesar dos resíduos das lavarias consistirem num rejeitado líquido, que é previamente espessado antes de ser depositado na barragem de rejeitados, as amostras fornecidas encontram-se já secas, devidamente individualizadas e identificadas, de acordo com o minério que lhes deu origem e a data de recolha (vide figura 4.2).



**Figura 4.2 – À esquerda os 4 recipientes com amostras de cada semestre e de cada rejeitado. À direita em cima a amostra de rejeitado de cobre do 1º semestre. À direita em baixo as amostras de rejeitado de cobre do 2º semestre individualizadas e identificadas.**

Na tabela 4.1 podem identificar-se o número amostras em estudo bem como o peso de cada uma.

**Tabela 4.1 – Número e peso de amostras facultadas pela Somincor.**

	Nº de amostras		Peso por amostra (g)	
	1º Semestre 2012	2º Semestre 2012	1º Semestre 2012	2º Semestre 2012
<b>Lavaria de Cobre</b>	1	164	100	5000
<b>Lavaria de Zinco</b>	1	96	100	5000

Foram recolhidas aleatoriamente 5 tomas para ensaio da amostra de rejeitado de zinco do 1º semestre de modo a que o total de amostras do rejeitado de zinco fosse superior a 100 para cumprimento de requisitos estatísticos necessários à melhoria dos resultados (ISO 5725-2:1994). O total de amostras de cobre, sendo superior a 100, assegura a representatividade do rejeitado de cobre do ano 2012.

## 4.2 Caracterização dos rejeitados por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Dispersiva de Energias (FRXDE) é um método de análise que permite a determinação de concentrações elementares de uma ampla variedade de amostras e consequentemente tem aplicações práticas numa grande diversidade de actividades, desde a investigação ao controlo de processos industriais.

Este método pode ser usado em amostras sólidas, pulverizadas, líquidas ou em solução e apresenta vantagens como a análise de vários elementos em simultâneo e limites de detecção para concentrações na ordem de mg/kg.

A análise não destrutiva de amostras e a obtenção de leituras em segundos são outras mais-valias desta técnica a que se pode ainda juntar a análise *in-situ* no caso do uso de equipamento portátil.

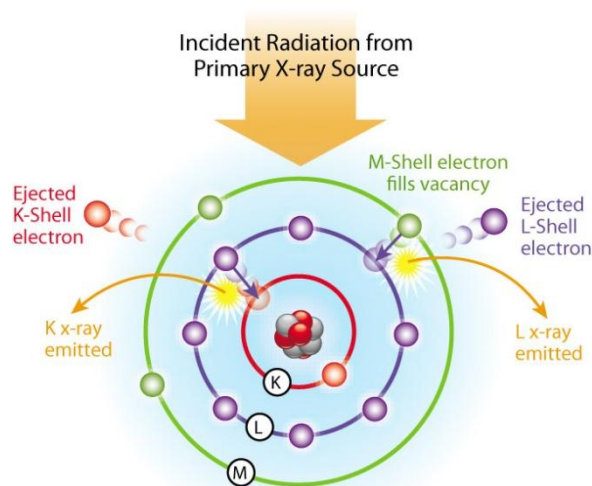
O fenómeno de fluorescência é a base dos métodos que constituem a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) no qual se inclui a EFRXDE. Este fenómeno é um processo de emissão de radiação que ocorre quando átomos excitados voltam ao seu estado fundamental após uma exposição prévia a radiação electromagnética.

A emissão de raios-X por um átomo após a sua excitação por uma fonte de energia electromagnética deve-se a transições electrónicas associadas à mudança de electrões entre camadas desse mesmo átomo.

O núcleo de um átomo é composto por partículas carregadas positivamente, os protões, e neutras, os neutrões. À sua volta orbitam os electrões, partículas carregadas negativamente, distribuídos em várias camadas desde a K, a mais próxima do núcleo.

A camada K possui menor energia e os electrões que a constituem estão mais fortemente ligados ao núcleo. Quanto mais afastadas no núcleo mais energia possuem as camadas e menor é a ligação dos seus electrões ao núcleo.

Ao incidir radiação X com energia suficiente num átomo esta provoca a expulsão de electrões da sua órbita normal e consequentemente outros electrões transitam de uma camada mais externa para ocupar o lugar tornado vago. Assim, a ou as camadas que recebem os electrões expulsos necessitam de menos energia para manterem o seu nível normal de energia. O excedente de energia das camadas que receberam electrões é emitido sob a forma de raios-X (vide figura 4.3). Cada átomo possui várias combinações de transições possíveis e cada transição produz um fóton de raios-X com uma energia específica e característica dessa transição.



Adaptado de Thermo Scientific (s.d.a).

**Figura 4.3 – Modelo de excitação de átomo por raio-X.**

Os raios-X emitidos são analisados pelo detector do equipamento e é o facto de cada elemento da tabela periódica ter um espectro de raios-X específico e único que permite a sua identificação.

O detector mede a energia do sinal recebido permitindo-lhe identificar o elemento e regista a contagem de sinais emitidos dessa mesma energia o que lhe permite calcular a concentração do elemento.

As amostras de rejeitado de cobre e de rejeitado de zinco foram analisadas duas vezes cada (ensaio duplo) para determinação da média de concentração de cobre, zinco, ferro e ouro. A média de concentração ( $\mu$ ) para cada um dos elementos foi determinada de acordo com a seguinte metodologia:

- Cálculo da média simples de cada ensaio duplo ( $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ );
- Cálculo da média simples do conjunto de médias de ensaio duplo.
- $$\mu = \frac{\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n}{n}$$

Foram também determinados o desvio padrão ( $\sigma$ ), a variância ( $\sigma^2$ ) e o intervalo de confiança para 99,7% ( $\pm 3\sigma$ ), relativamente à média de concentração de cada elemento.

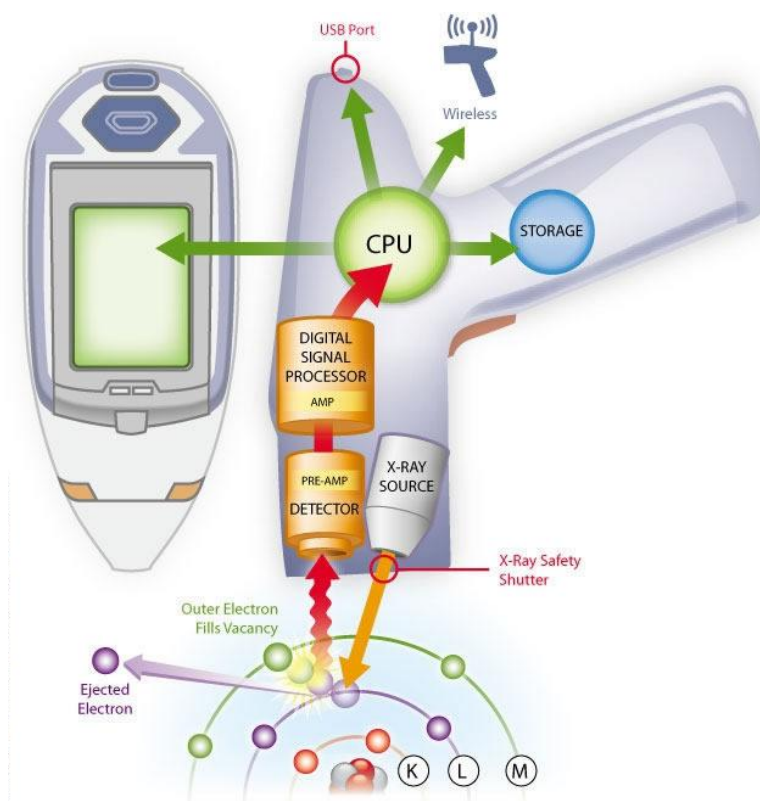
#### 4.2.1 Equipamento e Materiais de Referência

O equipamento utilizado neste trabalho foi o modelo Niton XL3t GOLDD PLUS XFR da ThermoScientific™ (vide Anexo I). Este integra sistemas de excitação, detecção e registo, amplificação, digitalização de sinais e processamento de sinais (vide figura 4.4).

O sistema de excitação inclui uma fonte de alta tensão para a ampola de raios-X, a ampola de raios-X e câmara porta amostras. A atmosfera de análise pode ser de ar ou, quando se pretende analisar elementos leves, de hélio.

A ampola de raios-X consiste num tubo de vácuo contendo um cátodo de tungsténio e um ânodo de prata. Esta emite os raios-X que são dirigidos à superfície da amostra em análise provocando a ejeção de electrões das camadas interiores dos átomos. Assim, electrões provenientes de camadas exteriores preenchem os espaços entretanto deixados vazios pelos electrões anteriormente expulsos. Deste fenómeno resulta a emissão de raios-X fluorescentes característicos.

Os raios-X fluorescentes, sob a forma de fotões, permitem um registo individual pelo detector que os transforma em impulsos electrónicos e os envia para um pré-amplificador. Este último amplifica os sinais e remete-os para um processador digital de sinais (DSP) cuja função é digitalizá-los e enviar a informação espectral para a unidade central de processamento (CPU). Os dados recebidos pelo CPU são analisados matematicamente com base em algoritmos de processamento de espectros. Deste processo resultam análises detalhadas de composição e concentração multi-elementar.



Adaptado de Thermo Scientific (s.d.b).

**Figura 4.4 – Esquemática do funcionamento de um equipamento portátil de FRX.**

O aspecto do equipamento usado nos ensaios das amostras e as suas especificações podem ser consultados no Anexo I. O software utilizado no equipamento é a versão 8.2.2 do Niton XL3t GOLDD+ e que possui diversas aplicações que podem ser escolhidas consoante a especificidade da amostra e do objectivo da sua análise.

No âmbito desta dissertação as amostras foram analisadas em quatro aplicações específicas do software do equipamento utilizado. As aplicações utilizadas são apresentadas no Anexo III onde se pode observar também quais os elementos químicos passíveis de ser analisados em cada uma delas. A selecção das aplicações de análise a usar baseou-se no facto dos resíduos, de onde se recolheram as amostras, resultarem do processamento de minérios, apresentarem-se sob forma pulverulenta e ainda porque metais preciosos ocorrem com alguma frequência associados a pirite.

A aplicação *Test all geo* é uma aplicação generalista que pode ser usada na análise de amostras geológicas sendo indicada para finos, rochas e minério. Das quatro aplicações usadas é a que analisa um maior número de elementos embora a sua calibração e limites de detecção não sejam tão precisos como a de aplicações mais específicas. A aplicação *Soil* é uma aplicação mais específica e indicada para a análise de solos. A aplicação *Mining Cu/Zn* é uma aplicação específica para análise de minérios contendo cobre e zinco e que para além de analisar os mesmos elementos que a aplicação *Soils* analisa outros elementos que poderão ocorrer neste tipo de depósitos minerais. Na expectativa de se encontrarem metais preciosos nos rejeitados, e.g. ouro, foi também usada a aplicação *Precious Metals* que permite a análise de elementos metálicos raros.

A calibração adequada das aplicações do equipamento é essencial para a obtenção de resultados de qualidade, ou seja, resultados que estejam dentro de um intervalo de confiança estreito e que, desta forma, se aproximem do valor convencionalmente verdadeiro (v.c.v.). Um v.c.v. está geralmente associado a uma pequena incerteza de medição que pode ser nula (VIML, 2009). O equipamento utilizado é fornecido já calibrado pelo fabricante pelo que foi efectuada apenas a verificação da mesma. Para verificar a calibração do equipamento foram efectuados vários passos que se descrevem em seguida.

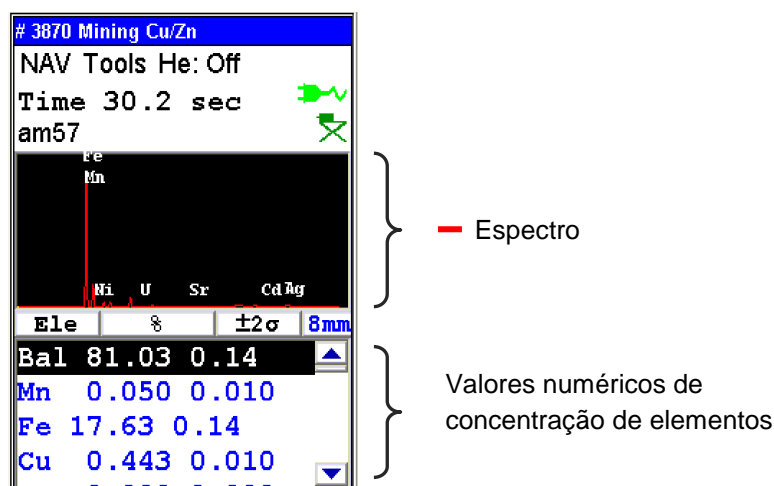
#### System Check

O equipamento possui a funcionalidade System Check que permite fazer uma verificação instrumental. No fim de se proceder à verificação o equipamento mostra no ecrã o resultado da verificação. Se o sistema não for considerado funcional deverá ser contactado o fabricante para proceder à resolução do problema.

#### Branco de equipamento



Após a verificação do sistema foi efectuada a leitura de um branco de equipamento que consistiu numa leitura sem qualquer amostra no porta-amostras. Esta leitura foi efectuada nas quatro aplicações seleccionadas para este estudo. O propósito destas leituras é identificar se existe alguma interferência do equipamento nos resultados das análises de amostras como, por exemplo, determinação de uma concentração de algum elemento quando na verdade não existe nenhuma amostra na câmara. Um espectro definido e que represente uma análise válida terá a aparência representada na figura 4.5, i.e, uma linha de base recta com picos definidos para os elementos detectados, que serão tanto mais elevados quanto maior for a sua concentração.



**Figura 4.5 – Espectro viável de uma análise por FRX.**

O espectro é o resultado directo das contagens efectuadas pelo detector. Os valores numéricos de concentração dos elementos apresentados por baixo do espectro são um resultado secundário originado pelo algoritmo matemático que processa os dados recebidos pelo detector. Assim, apesar de serem sempre apresentados resultados numéricos estes não têm validade se o espectro não for definido pelo que é necessária a interpretação visual prévia do espectro para qualquer análise. Das leituras de branco de equipamento foram obtidos os espectros apresentados na figura 4.6.



Figura 4.6 – Espectros das leituras de branco de equipamento das quatro aplicações seleccionadas.

Nenhum dos espectros da figura 4.6 é definido pois a linha de base não é recta. Isto que significa que não está a ser detectado nenhum elemento. Estes espectros dão a informação de que não existe influência do equipamento nos resultados das análises das amostras.

#### Branco de calibração

Um branco de calibração é uma amostra que não contenha nenhum dos elementos encontrados nas amostras em estudo. A sua análise permite verificar se o equipamento erradamente determina uma determinada concentração de algum elemento que se sabe previamente não existir numa determinada amostra de referência. Neste caso em particular foi usado como branco de calibração um material de referência certificado (MRC) de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) a 99.98%. Os espectros obtidos em cada aplicação não são definidos (vide figura 4.7).

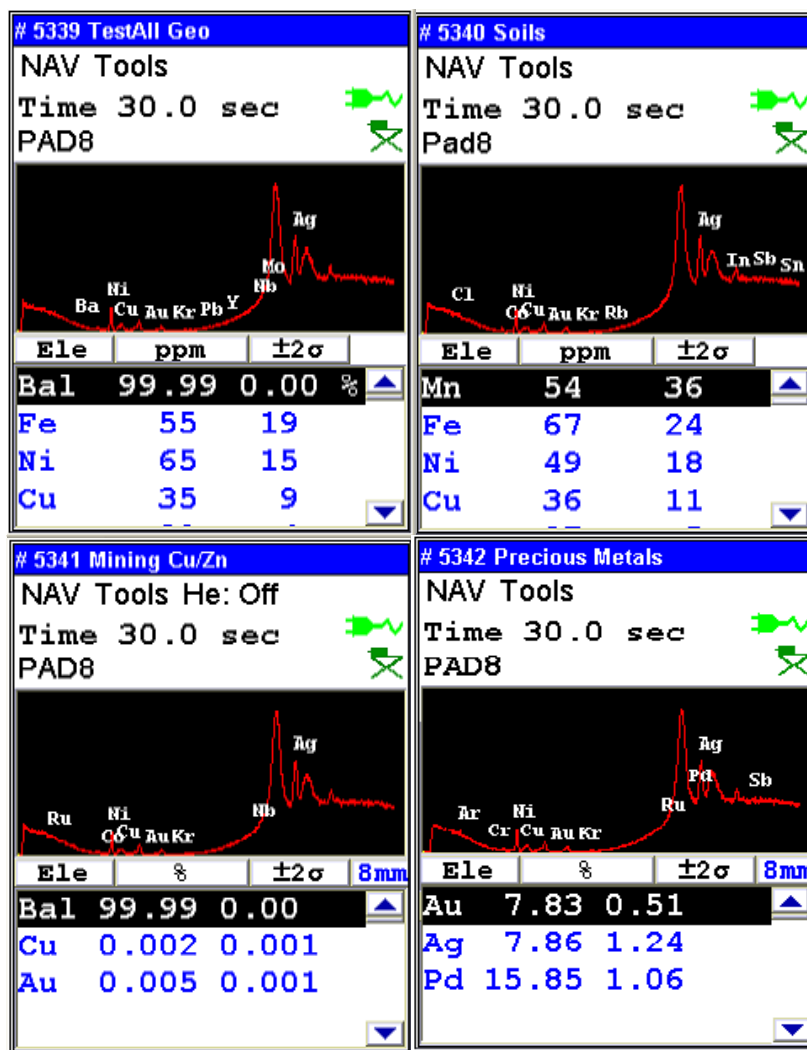


Figura 4.7 – Espectros das leituras de branco de calibração das quatro aplicações seleccionadas.

De acordo com a informação resultante dos espectros não são detectados elementos que se sabe previamente não existirem na amostra usada como branco de equipamento. Os espectros não são definidos o que indica que não serão detectadas concentrações erradas de elementos existente nas amostras em estudo.

#### Materiais de referência Certificados

Os Materiais de Referência Certificados (MRC) são amostras analisadas por entidades de credibilidade reconhecida e acompanhadas de um certificado onde constam os valores de concentração e o intervalo de confiança em que se situam os valores de referência que lhes está associada. Assim, é conhecida a incerteza associada aos valores de concentração.

O seu uso permite avaliar a qualidade de um método analítico. Para usar um MRC no tratamento estatístico das análises das amostras é necessário que, previamente, se efectue a sua análise e se compare o resultado obtido com o resultado certificado. O resultado obtido deve situar-se no intervalo de incerteza do MRC para que este possa ser utilizado como

referência. Se isto não acontecer deverá encontrar-se a causa dos desvios para que a mesma seja eliminada.

Foram utilizados, neste estudo, MRC e materiais de referência (MR). Os MRC tiveram, neste trabalho em particular, uma dupla finalidade, i.e., foram utilizados como amostras de referência e como amostras de controlo. Como amostras de referência permitiram calcular a diferença entre o valor determinado pelo equipamento e o valor certificado. Já como amostras de controlo serviram o propósito de se verificar se os valores dados pelo equipamento se situam no intervalo de incerteza associado aos valores certificados. Os certificados dos MRC podem ser consultados nos anexos.

Um material de referência é uma amostra em que é conhecida a concentração dos elementos que a constituem mas, ao contrário de um MRC, o intervalo de confiança associado a esses valores não é conhecido e como tal não se sabe a ordem de grandeza do erro que lhes está associado.

Os MRC e os MR foram analisados nas quatro aplicações de software previamente determinadas, para aferir a aplicação com melhores resultados analíticos, e em três dias diferentes, para a aferir a reprodutibilidade dos resultados. Nas aplicações *Test All Geo* e *Soils* foram lidos 2 vezes por dia como ensaios em duplicado. Nas aplicações *Mining Cu/Zn* e *Precious Metals* foram lidos 10 vezes, para aferir a repetibilidade dos resultados, em três dias diferentes, para determinar a reprodutibilidade dos resultados (vide tabela 4.2).

**Tabela 4.2 – MRC e MR analisados e número de análises, ( - : não foram efectuadas análises)**

Descrição	Padrão	Analito nº	Qualificação	Nº de análises											
				Test All Geo			Soils			Mining Cu/Zn			Precious Metals		
				Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 1	Dia 2	Dia 3
Niton 1,25 Cr 0,5 Mo ARM 35JN	M.R.	Pad 3	Amostras de referência,	2	2	2	2	2	2	10	10	10	10	10	10
NIST 2709a PP 180-649	M.R.C.	Pad 4	Amostras de controlo	2	2	2	2	2	2	10	10	10	10	10	10
NIST 2780 PP 180-650	M.R.C.	Pad 5		2	2	2	2	2	2	10	10	10	10	10	10
SiO2 99,98% PP 180-647	M.R.	Pad 8	Branco de calibração analítico	2	2	2	2	2	2	10	10	10	10	10	10
Leitura sem amostra no porta amostras	Não aplicável	Branco de equipamento	Branco de equipamento	1	-	-	1	-	-	1	-	-	1	-	-

## **4.2.2 Validação dos resultados da caracterização dos rejeitados**

Após a análise das amostras, dos MRC e dos MR por EFRXDE, os dados foram tratados estatisticamente de acordo com as normas ISO 8466-1:1990 e ISO 5725-1 a 6:1994 permitindo obter os resultados finais que são apresentados no capítulo 5. A norma ISO 8466-1:1990 é aplicável a métodos de análise que requeiram calibração e descreve o procedimento para a avaliação estatística dos dados obtidos por esse método. As normas ISO 5725-1 a 6:1994 definem princípios para a exactidão e precisão dos métodos de análise e seus resultados, assim como estabelecem métodos para a determinação da repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados, a determinação da sua validade e métodos alternativos para estes cálculos.

Os dados obtidos na caracterização dos resíduos foram, assim, validados através de ensaios em duplicado e da determinação de parâmetros estatísticos como selectividade, repetibilidade e variabilidade intralaboratorial.

### Ensaio em duplicado

Os ensaios em duplicado consistem em 2 análises da mesma amostra e permitem melhorar a qualidade dos resultados finais. Estes foram realizados em todas as amostras que não foram usadas nos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade conforme se pode observar na tabela 4.3.

### Selectividade

Este parâmetro permite determinar o grau de interferência dos outros elementos sobre o analito, caso exista, recorrendo à análise de materiais de referência certificados.

### Repetibilidade

Os ensaios de repetibilidade consistem na realização de várias análises da mesma amostra em condições iguais para todas elas. A aceitação dos resultados dependerá do valor da diferença entre os mesmos. Assim se o desvio padrão associado for inferior a um limite pré-estabelecido os resultados são considerados precisos. Os ensaios de repetibilidade foram efectuados em todos os MRC e MR bem como numa amostra de cada semestre e de cada minério. Consistiram em 10 leituras de cada uma das amostras (vide tabelas 4.2 e 4.3).

### Variabilidade intralaboratorial

Este parâmetro permite inferir sobre a reprodutibilidade dos ensaios. Quer isto dizer que os ensaios são aceites se a diferença entre os resultados do ensaio original e os resultados em condições similares mas em dias diferentes forem inferiores a um limite previamente definido. Assim, se o valor da variabilidade (R) for baixo considera-se que existe exactidão nas análises.

A variabilidade intralaboratorial foi determinada procedendo-se a conjuntos de 10 análises efectuadas em 3 dias diferentes. Foram alvo destes ensaios todos os MRC, MR e uma amostra de cada minério e de cada semestre (vide tabelas 4.2 e 4.3).

**Tabela 4.3 – Análises efectuadas às amostras de rejeitados, ( - : não foram efectuadas análises).**

Minério / Semestre	Descrição	Analito nº	Nº de análises											
			TestAllGeo			Soils			Mining Cu/Zn			PreciousMetals		
			Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 1	Dia 2	Dia 3
Cu 1º Sem	223 MC 1º semestre 2012	AM1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Cu 2º Sem	223 RC ( C ) 01-07-2012	AM2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	223 RC ( C )	AM3 a AM165	2	-	-	2	-	-	2	-	-	2	-	-
Zn 1º Sem	10 MZ 1º Semestre 2012 I	AM166	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	10 MZ ( C )	AM167 a AM171	2	-	-	2	-	-	2	-	-	2	-	-
Zn 2º Sem	10 MZ ( C ) 09-07-2012	AM172	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	10 MZ ( C )	AM173 a AM268	2	-	-	2	-	-	2	-	-	2	-	-

## Capítulo 5 - Valorização do rejeitado de cobre

Restrições de espaço, material e tempo não possibilitaram a experimentação de valorização dos dois rejeitados, o de zinco e o de cobre, produzidos pela Somincor. Assim, o rejeitado de cobre foi seleccionado para a experimentação de valorização por representar 75% dos resíduos gerados, correspondendo, em 2012, a cerca de 750 Kt. Antes de se proceder à valorização do rejeitado de cobre este foi previamente caracterizado, conforme descrito no subcapítulo 4.2, sendo a sua composição previamente conhecida. Conhecendo o peso inicial da amostra de rejeitado e a sua concentração média em Au, Cu, Zn e Fe, assim como o peso final do material recuperado e a concentração dos mesmos elementos, foi possível determinar o rendimento do processo de valorização, conforme descrito nos procedimentos apresentados no subcapítulo 5.1.

### 5.1 – Processos de valorização

A valorização do rejeitado de cobre foi efectuada por processos térmicos, químicos e electroquímicos internos da empresa Al-khimia, Lda, utilizando para o efeito 100g de amostra. Estes processos tiveram por base métodos de dissolução e preparação de amostras estabelecidos pela norma internacional ISO 11535:2006, que diz respeito ao método analítico de minério de ferro através de *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES) , e a norma internacional ISO 14284:1996, que se refere à preparação de amostras contendo ferro ou aço, assim como metodologias laboratoriais internas. As metodologias laboratoriais internas são propriedade intelectual da empresa Al-khimia, Lda, estando sujeitas a critérios de confidencialidade, e por esse motivo os processos são apresentados de forma geral sem especificações de quantidade e concentração de reagentes, temperatura, pressão, tensão e tempo.

Processos envolvendo a utilização de reagentes altamente tóxicos, como cianetos para a extracção de ouro eventualmente presente no rejeitado, não foram considerados, apesar da sua reconhecida eficiência (Souza, 1989). Esta decisão foi fundamentada pelo propósito de se conseguir uma recuperação economicamente viável mas em que os resíduos gerados não apresentassem um potencial de impacte ambiental superior aos dos próprios rejeitados da concentração de cobre. Facilitar o manuseamento e eventual transporte dos resíduos foram outros aspectos relevantes para a decisão de não utilizar compostos contendo cianetos ou mercúrio.

Os quatro processos de valorização experimentados são descritos em seguida, com a indicação do equipamento, material, reagentes, EPI e procedimento necessários.

## Processo Térmico 1 – Fundição simples

Equipamento: Balança, forno de fundição, esmerilador portátil, espectrómetro FRX.

Material:, Cadinho A8, espátula metálica, vara de grafite, tenaz metálica, tabuleiro metálico, rilheira horizontal pequena.

Reagentes: 100g de amostra de rejeitado de cobre, propano, oxigénio.

EPI: Botas de combate a incêndio, avental para calor, balaclava, protector facial, máscara de solda, luvas para altas temperaturas.

Procedimento:

1. Ligar a balança
2. Dispor o tabuleiro metálico com a tenaz metálica e a vara de grafite em superfície que suporte temperatura alta perto do forno;
3. Calçar as botas, colocar o avental, a balaclava e o protector facial;
4. Ligar o forno, com alimentação de gás propano e oxigénio, e deixar aquecer;
5. Enquanto o forno aquece colocar o cadinho na balança e tarar. Introduzir no cadinho 100g de amostras de rejeitado com o auxílio da espátula metálica;
6. Colocar as luvas, abrir o forno e, segurando o cadinho com a tenaz metálica, colocá-lo dentro do forno, fechando-o em seguida;
7. Colocar a rilheira numa base plana que suporte temperaturas altas e próxima do forno (ex: bancada inox, tijolo refractário);
8. Ir visionando o conteúdo do cadinho, abrindo o forno e inspeccionando visualmente sempre com os EPI colocados, até este se encontrar líquido;
9. Quando a amostra se encontrar no estado líquido, trocar o protector facial pela máscara de solda, manter os restantes EPI colocados, abrir o forno e inserir **muito lentamente** a vara de grafite no líquido e, após o borbulhar, que ocorre quando se introduz a vara, cessar, agitar o líquido e retirar a vara, pousando-a no tabuleiro metálico.

Deve ter-se muito cuidado nesta fase do procedimento pois, se a vara não for introduzida conforme indicado, bolhas de metal liquefeito serão projectadas para fora do forno com perigo muito elevado de queimadura do operador. Este passo permite a homogeneização da amostra e a melhor separação da fracção não metálica (quaisquer constituintes não metálicos do minério processado que se encontrem no rejeitado assim como reagentes adicionados no processo de concentração) que fica geralmente à superfície e junto às paredes do cadinho sob a forma de uma borra espumosa;



10. Retirar o cadinho do forno com a tenaz metálica e imediatamente vaziar o seu conteúdo para a rilheira;
11. Desligar o forno e Retirar os EPI;
12. Deixar arrefecer a rilheira virá-la de boca para baixo para soltar a barra obtida;
13. Separar, pesar e colocar em saqueta de plástico transparente qualquer resíduo resultante;
14. Pesar a barra obtida e registar;
15. Com o esmerilador limpar uma área da superfície da barra com cerca de 1cm de diâmetro;
16. Analisar a concentração dos elementos metálicos em estudo (Au, Cu, Zn, Fe) na área esmerilada barra com o Espectrómetro FRX e registar;
17. Determinar o rendimento do processo de recuperação (R), utilizando a concentração de cada elemento contido na barra ( $C_b$ ) e o peso final da barra ( $P_b$ ) face à concentração média estimada desse elemento no rejeitado ( $C_r$ ) e ao peso inicial da amostra ( $P_r$ ), de acordo com a seguinte fórmula:

$$R = \frac{C_b \times P_b}{C_r \times P_r}$$

18. Analisar a concentração dos elementos metálicos em estudo (Au, Cu, Zn, Fe) no resíduo obtido com o espectrómetro FRX e registar.

Foi obtida uma barra que pode ser observada na figura 5.1. Deste processo não resultaram resíduos sólidos. A concentração de cobre na barra obtida é de cerca de 0,3%.



**Figura 5.1 – Barra obtida por fundição simples.**

## Processo Térmico 2 - Fundição com recurso a fundentes

Equipamento: Balança, forno de fundição, esmerilador portátil, espectrómetro FRX.

Material:, Cadinho A8, espátula metálica, vara de grafite, tenaz metálica, rilheira horizontal pequena, saqueta de plástico transparente com fecho.

Reagentes/Fundentes: 100g de amostra de rejeitado de cobre, propano, oxigénio, carbonato de sódio, tetraborato de sódio.

EPI: Botas de combate a incêndio, avental para calor, balaclava, protector facial, máscara de solda, luvas para altas temperaturas.

Procedimento:

1. Ligar a balança
2. Dispor o tabuleiro metálico com a tenaz metálica e a vara de grafite em superfície que suporte temperatura alta perto do forno;
3. Calçar as botas, colocar o avental, a balaclava e o protector facial;
4. Ligar o forno, com alimentação de gás propano e oxigénio, e deixar aquecer;
5. Enquanto o forno aquece colocar o cadinho na balança e tarar. Introduzir no cadinho 100g de amostras de rejeitado com o auxílio da espátula metálica;
6. Colocar as luvas, abrir o forno e, segurando o cadinho com a tenaz metálica, colocá-lo dentro do forno, fechando-o em seguida;
7. Colocar a rilheira numa base plana que suporte temperaturas altas e próxima do forno (ex: bancada inox, tijolo refractário);
8. Ir visionando o conteúdo do cadinho, abrindo o forno e inspeccionando visualmente sempre com os EPI colocados, até este se encontrar líquido;
9. Quando a amostra se encontrar no estado líquido, trocar o protector facial pela máscara de solda, manter os restantes EPI colocados, abrir o forno e introduzir, com a espátula metálica, o carbonato de sódio e tetraborato de sódio. Fechar o forno e aguardar até estar outra vez tudo líquido.
10. Abrir novamente o forno e **muito lentamente** introduzir a vara de grafite no líquido. Após o borbulhar, que ocorre quando se introduz a vara, cessar, agitar o líquido e retirar a vara, pousando-a no tabuleiro metálico.

Deve ter-se muito cuidado nesta fase do procedimento pois, se a vara não for introduzida conforme indicado, bolhas de metal liquefeito serão projectadas para fora do forno com perigo muito elevado de queimadura do operador. Este passo permite a homogeneização da amostra e a melhor separação da fracção não metálica (quaisquer constituintes não metálicos do minério processado que se encontrem no rejeitado

assim como reagentes adicionados no processo de concentração e no processo de valorização) que fica geralmente à superfície e junto às paredes do cadinho sob a forma de uma borra espumosa;

11. Retirar o cadinho do forno com a tenaz metálica e imediatamente vaziar o seu conteúdo para a rilheira;
12. Desligar o forno e Retirar os EPI;
13. Deixar arrefecer a rilheira virá-la de boca para baixo para soltar a barra obtida;
14. Separar, pesar e colocar na saqueta de plástico qualquer resíduo resultante;
15. Pesar a barra obtida e registrar;
16. Com o esmerilador limpar uma área da superfície da barra com cerca de 1cm de diâmetro;
17. Analisar a concentração dos elementos metálicos em estudo (Au, Cu, Zn, Fe) na área esmerilada barra com o Espectrómetro FRX e registrar;
18. Determinar o rendimento do processo de recuperação (R), utilizando a concentração de cada elemento contido na barra ( $C_b$ ) e o peso final da barra ( $P_b$ ) face à concentração média estimada desse elemento no rejeitado ( $C_r$ ) e ao peso inicial da amostra ( $P_r$ ), de acordo com a seguinte fórmula:

$$R = \frac{C_b \times P_b}{C_r \times P_r}$$

19. Analisar a concentração dos elementos metálicos em estudo (Au, Cu, Zn, Fe) no resíduo obtido com o espectrómetro FRX e registrar.

Neste processo foi obtida uma barra muito porosa que acabou por se desintegrar em pequenos pedaços (vide figura 5.2). Resultou ainda um resíduo sólido, apresentado na figura 5.2, sob a forma de uma escória vidrada. O teor de cobre do material recuperado foi neste caso de 0,2%.



**Figura 5.2 – À direita pedaços da barra resultante do processo de fundição com fundentes. À esquerda resíduos sólidos do processo.**

## Processo Químico – Digestão ácida

Equipamento: Balança, placa de aquecimento com agitação, hotte, mufla, espectrómetro FRX.

Material: Copo de vidro de 250ml, 2 copos de vidro de 2l, barra magnética, pescador de barra magnética, funil de plástico que possa ser apoiado directamente num copo de vidro de 2l, papel de filtro, esguicho, parafilm, tabuleiro metálico, saqueta de plástico com fecho, espátula.

Reagentes: 100g de amostra, solução aquosa de ácido sulfúrico, água desmineralizada.

EPI: Bata, luvas de látex, óculos de protecção.

Procedimento:

1. Ligar a balança;
2. Ligar a hotte e colocar dentro a placa de aquecimento, um copo de vidro com a pastilha magnética dentro e a solução aquosa de ácido sulfúrico;
3. Colocar na balança o copo de vidro de 250ml e tarar. Em seguida pesar 100g de amostra;
4. Pesar o papel de filtro e registar;
5. Colocar os óculos de protecção e as luvas de látex;
6. Na hotte vazar a amostra para o copo de 2l, que já contém a barra magnética, e lentamente adicionar a solução aquosa de ácido sulfúrico;
7. Colocar o copo na placa de aquecimento e ligar o aquecimento e a agitação;
8. Após 2h desligar o aquecimento e a agitação e retirar a barra magnética com o pescador.
9. Na hotte colocar um filtro de papel no funil e colocar este último no outro copo de vidro de 2l;
10. Filtrar a solução com a amostra para o copo de vidro com o funil e limpar as paredes do copo para dentro do funil com o esguicho contendo água desmineralizada;
11. Colocar o papel de filtro com o material filtrado num tabuleiro metálico e levar à mufla para secar completamente;
12. Pesar o papel de filtro com o material filtrado e determinar o peso final do material filtrado subtraindo o peso do papel de filtro;
13. Colocar o material filtrado na saqueta de plástico, com a ajuda da espátula, e analisar a composição dos elementos metálicos em estudo (Au, Cu, Zn, Fe) no espectrómetro FRX e registar;
14. Determinar o rendimento do processo de recuperação (R), utilizando a concentração de cada elemento contido no material filtrado ( $C_{mf}$ ) e o peso final do material filtrado ( $P_{mf}$ ) face à concentração média estimada desse elemento no rejeitado ( $C_r$ ) e ao peso inicial da amostra ( $P_r$ ), de acordo com a seguinte fórmula:

$$R = \frac{C_{mf} \times P_{mf}}{C_r \times P_r}$$

No processo de digestão ácida foi obtido um pó fino cujo teor de cobre se ficou pelos 0,2%. O seu aspecto pode ser visualizado na figura 5.3. A solução que resultou deste processo foi reservada para regeneração de ácido sulfúrico.



**Figura 5.3 – Pó fino resultante do processo químico de valorização.**

### **Processo Electroquímico – Electrodeposição**

Equipamento: Balança, placa de aquecimento com agitação, fonte de tensão, hotte, mufla, espectrómetro FRX.

Material: Copo de vidro de 250ml, 3 copos de vidro de 2l, funil de plástico que possa ser apoiado directamente num copo de vidro de 2l, cabos com pinça para ligar à fonte de tensão, eléctrodos de platina, 2 papéis de filtro, esguicho, parafilm, tabuleiro metálico, saqueta de plástico com fecho, espátula.

Reagentes: 100g de amostra, solução aquosa de ácido sulfúrico, água desmineralizada.

EPI: Bata, luvas de látex, óculos de protecção.

Procedimento:

1. Ligar a balança;
2. Ligar a hotte e colocar no seu interior a placa de aquecimento, um copo de vidro com a pastilha magnética dentro e a solução aquosa de ácido sulfúrico;
3. Colocar na balança o copo de vidro de 250ml e tarar. Em seguida pesar 100g de amostra;

4. Pesar os papéis de filtro e registar;
5. Pesar os eléctrodos e registar;
6. Colocar os óculos de protecção e as luvas de látex;
7. Na hotte passar a amostra para o copo de 2l, que já contém a barra magnética, e lentamente adicionar a solução aquosa de ácido sulfúrico;
8. Colocar o copo na placa de aquecimento e ligar o aquecimento e a agitação;
9. Preparar copo de 2l colocando o funil com o papel de filtro;
10. Desligar a placa, retirar a barra magnética com o pescador e filtrar a solução para o copo previamente preparado;
11. Reservar o papel de filtro com a lama para posterior caracterização;
12. Ligar os cabos à fonte de tensão e as pinças aos eléctrodos;
13. Colocar o copo com a solução filtrada na placa de aquecimento;
14. Posicionar os eléctrodos dentro da solução, ligar o aquecimento e a fonte de tensão;
15. Quando não ocorrer mais precipitação desligar o aquecimento e a fonte de tensão e retirar os eléctrodos, deixando-os secar;
16. Preparar copo de 2l colocando o funil com o papel de filtro previamente pesado;
17. Filtrar a solução para o copo previamente preparado;
18. Tapar o copo com o líquido filtrado com parafilm e reservar para posterior determinação indirecta de enxofre no rejeitado;
19. Colocar o papel de filtro com o precipitado num tabuleiro metálico e levar a secar na mufla;
20. Pesar o papel de filtro com o precipitado e determinar o peso do precipitado ( $P_p$ ) subtraindo o peso do papel de filtro;
21. Colocar o precipitado numa saqueta de plástico, com a ajuda da espátula, analisar a concentração ( $C_p$ ) dos elementos metálicos em estudo (Au, Cu, Zn, Fe) no espectrómetro FRX e registar;
22. Pesar o eléctrodo que sofreu electrodeposição e determinar o peso do material ( $P_d$ ) depositado subtraindo o peso do eléctrodo;
23. Colocar o eléctrodo numa saqueta de plástico, analisar a concentração ( $C_d$ ) em elementos metálicos em estudo (Au, Cu, Zn, Fe) no espectrómetro FRX e registar;
24. Determinar o rendimento do processo de recuperação ( $R$ ), utilizando os pesos do precipitado e do electrodepositado e as suas concentrações de cada elemento face à concentração média estimada desse elemento no rejeitado ( $C_r$ ) e ao peso inicial da amostra ( $P_r$ ), de acordo com a seguinte fórmula:

$$R = \frac{(C_p \times P_p) + (C_d \times P_d)}{C_r \times P_r}$$

Do processo electroquímico resultou uma lama residual, 2.1g de um fino precipitado de cobre, de concentração 99%, e a solução de electrólise. O cobre recuperado e a lama residual são apresentados na figura 5.4.



**Figura 5.4 - À direita cobre resultante do processo electroquímico. À esquerda lama resultante do processo.**

O método que apresentou o maior rendimento na recuperação de metais foi o processo electroquímico. A concentração de metais no material recuperado foi analisada utilizando a aplicação *Mining Cu/Zn*. O seu valor comercial foi estimado com base em cotações actuais disponibilizadas pelo *London Metal Exchange* (LME). O LME é uma bolsa de valores cujas cotações de metais não ferrosos são usadas como referência no comércio à escala global e industrial. Para este efeito foi seleccionada a cotação de um dia específico, 25 de Outubro de 2013, já que as cotações têm flutuações diárias.

## **5.2 Caracterização do resíduo gerado**

Do processo de electrodeposição resultou uma lama e uma solução (provenientes da filtração). A solução pode ser reutilizada para novo processo electroquímico, sendo concentrada com mais ácido quando necessário.

Na determinação da composição da lama recorreu-se à FRXDE, utilizando a aplicação *Mining Cu/Zn*, para a análise de metais. Para determinação do enxofre contido na lama foi realizada uma estimativa com base na concentração média de enxofre no rejeitado ( $C_{sr}$ ), determinada através dos dados da Somincor, e na concentração de enxofre contido na solução ácida ( $C_{ss}$ ) resultante do processo de valorização. Assim o enxofre contido na lama residual ( $P_l$ ) será aproximadamente a diferença entre a quantidade de enxofre no rejeitado de cobre ( $P_r$ ) e a quantidade que permaneceu na solução usada na valorização ( $P_s$ ). Em seguida são descritos os procedimentos usados na caracterização do rejeitado.

### **Processo – Determinação da concentração de metais na lama**

Equipamento: Balança, mufla, espectrómetro FRX.

Material: Tabuleiro metálico, saqueta de plástico com fecho, espátula.

EPI: Bata, luvas de látex.

Procedimento:

1. Ligar a balança;
2. Colocar o papel de filtro com a lama num tabuleiro metálico a secar na mufla;
3. Pesar o papel de filtro com o resíduo seco e determinar o peso de resíduo subtraindo o peso do papel de filtro (ponto 4 do procedimento do processo electroquímico);
4. Colocar o resíduo numa saqueta de plástico, com a ajuda da espátula, analisar a concentração dos elementos metálicos em estudo (Au, Cu, Zn, Fe) no espectrómetro FRX e registar;

Para a quantificação do enxofre na solução resultante da valorização do rejeitado de cobre recorreu-se a uma técnica de análise gravimétrica por precipitação. O método baseia-se na precipitação de sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) mediante adição lenta de uma solução diluída de cloreto de bário ( $\text{BaCl}_2$ ) à solução contendo enxofre.

A quantidade de enxofre foi então calculada com base na massa molar do sulfato de bário precipitado e na massa molar do enxofre (S), conforme o procedimento seguinte.

#### **Processo – Determinação da concentração de enxofre na lama**

Equipamento: Balança, hotte, placa de aquecimento, mufla.

Material: Barra magnética. Pescador de barra magnética, bureta, copo de vidro de 2l funil de plástico que possa ser apoiado directamente num copo de vidro de 2l, papel de filtro, esguicho com água desmineralizada, vareta de vidro, espátula.

Reagentes: Solução resultante do processo electroquímico, solução de cloreto de bário 5% (p/v), ácido clorídrico concentrado.

EPI: Bata, luvas de látex.

Procedimento:

1. Ligar a balança;
2. Pesar o papel de filtro;
3. Ligar a hotte e colocar na placa de aquecimento o copo de 2l com a solução resultante da valorização com a barra magnética;
4. Adicionar 4ml de ácido clorídrico concentrado;



5. Ligar o aquecimento e a agitação;
6. Muito lentamente adicionar, com a bureta, a solução de cloreto de bário;
7. Deixar o precipitado assentar e adicionar mais uma gota de cloreto de bário para verificar se ainda ocorre precipitação e repetir até que não ocorra mais;
8. Deixar a digerir a cerca de 45°C por 45 minutos e adicionar água desmineralizada de o volume de solução começar a diminuir;
9. Preparar o copo de 2l com o funil e o filtro e filtrar o precipitado;
10. Lavar o precipitado aderente ao copo com o esguicho e a vareta de vidro;
11. Lavar o precipitado dentro do filtro com água desmineralizada;
12. Levar o papel de filtro com o precipitado a secar na mufla;
13. Pesar o papel de filtro com o precipitado de sulfato de bário e determinar o peso do sulfato de bário ( $P_{sb}$ ) subtraindo o peso do papel de filtro;
14. Pesar o papel de filtro com lama ( $P_l$ ) (ponto 11 do procedimento do processo electroquímico) e registar;
15. Determinar o peso de enxofre ( $P_s$ ) no precipitado de sulfato de bário de acordo com os seguintes dados e equações:

Massa molar Ba (g)	137.33
Massa molar S (g)	32.06
Massa molar O (g)	16.00
Massa molar BaSO <sub>4</sub> (g)	233.39
Massa molar SO <sub>4</sub> (g)	96.06
factor gravimétrico (fg) de enxofre no sulfato de bário (g)	0.14

$$Pr = 100g \times \text{concentração média de S}$$

$$Ps = P_{sb} \times fg$$

16. Determinar o teor de enxofre na lama ( $C_s$ ) de acordo com as seguintes equações:

$$Pl = Pr - Ps$$

$$Cs = \frac{Pl}{Pr} \times 100$$

### 5.3 Determinação do custo/benefício

Os consumos de energia eléctrica inerentes ao processo electroquímico foram determinados com base no tempo de utilização dos equipamentos eléctricos, na sua potência e no custo de fornecimento de energia. Foi considerado o processo de valorização de 100g de amostra, através do qual se recuperou 0.21g de cobre, conforme o procedimento apresentado no subcapítulo 5.2. Também os consumos de água e reagentes foram determinados. Com estes dados foi estimado o custo de recuperação de metais, apresentado na tabela 5.1.

**Tabela 5.1 – Estimativa dos custos do processo electroquímico de valorização de 100g de amostra.**

Equipamento	Potência (kw)	Tempo (h)	Energia (kw/h)	Custo (€/kw)	Sub-total (€)
Fonte de tensão	3.50	4.00	14.00	0.08	1.12
Placa de aquecimento	1.00	4.00	4.00	0.08	0.32
Custo total (€)					<b>1.44</b>
Ácido sulfúrico 98%	Volume (l)			Custo (€/l)	Sub-total (€)
	0.01			5.50	0.06
Custo total (€)					<b>0.06</b>
Água	Volume (m³)			Custo (€/m³)	Sub-total (€)
	0.80			0.80	0.64
Saneamento	0.80			0.80	0.64
Taxa RSU	0.80			0.80	0.64
Taxa estado	0.80			0.05	0.04
Custo total (€)					<b>1.96</b>
<b>CUSTO TOTAL (€)</b>					<b>3.45</b>

Assim o custo/benefício da valorização do rejeitado de cobre para recuperação de cobre é dado pela seguinte equação:

$$CB = \frac{3.45€ \div 0,21g}{Cotação LME €/g}$$

## Capítulo 6 - Apresentação e discussão dos resultados

O método de análise das amostras dos rejeitados foi previamente validado através da análise dos MRC e da determinação da repetibilidade e variabilidade intralaboratorial dos ensaios.

Após a execução de uma série de 10 ensaios do MR Niton e dos dois MRC, em condições de repetibilidade, verificou-se que o método originou resultados exactos na análise dos elementos indicados na tabela 5.1. Os valores obtidos para os dois MRC encontram-se no intervalo de confiança certificado do respectivo MRC ( $99,7\% - \mu_{\text{cert.}} \pm 3 \sigma_{\text{cert.}}$ ).

**Tabela 6.1 – Resultados da análise dos MRC.**

MR/MRC	Designação	Cumpre $\mu_{\text{cert.}} \pm 3 \sigma_{\text{cert.}}$
Pad 3	Niton 1,25 Cr 0,5 Mo ARM 35JN	Cu
Pad 4	NIST 2709a PP 180-649	Zn, Fe
Pad 5	NIST 2780 PP 180-650	Cu, Zn, Pb, Fe

Das séries de 10 ensaios realizados em 3 diferentes dias a 4 amostras de rejeitados foram obtidos os resultados de repetibilidade e de variabilidade intralaboratorial apresentados na tabela 6.2. De acordo com a ISO 5725-2:1994, foi determinada a repetibilidade para as séries de  $n = 10$  ensaios em cada dia. Esta é dada pela seguinte equação em que  $\sigma$  é o desvio padrão dos 10 ensaios:

$$r = 2,8 \times \sqrt{\sigma^2}$$

A variabilidade intralaboratorial foi determinada para o conjunto das séries de  $n = 10$  ensaios dos 3 dias, i.e., para o total de 30 ensaios a cada MRC, de acordo com a ISO 5725-2:1994, através da seguinte equação:

$$R = 2,8 \times \sqrt{\sigma^2}$$

Na equação anterior  $\sigma$  é o desvio padrão dos 30 ensaios.

Os valores de repetibilidade e de variabilidade intralaboratorial, que dependem directamente do desvio padrão de cada série de 10 ensaios e do desvio padrão do conjunto das 3 séries de ensaios respectivamente, são baixos indicando que a dispersão dos valores é baixa. Os valores destes dois parâmetros, juntamente com os resultados da análise dos MRC, permitem validar o método de análise.

**Tabela 6.2 – Resultados da determinação da repetibilidade e da variabilidade intralaboratorial.**

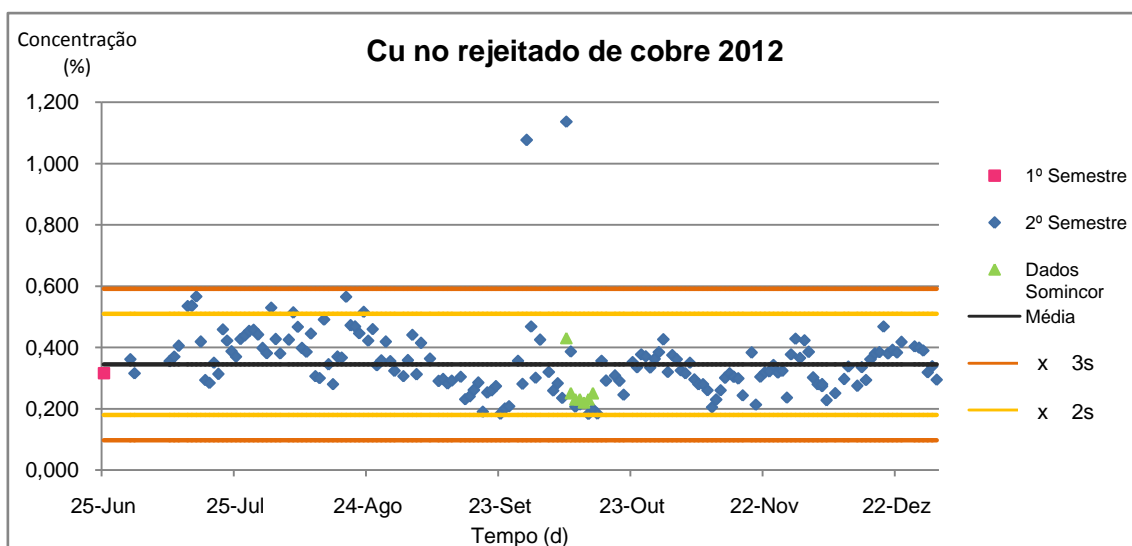
Aplicação Quantitativa	Amostras	Elemento	Concentração Média (%)	Repetibilidade (r)			Variabilidade intralaboratorial (R)
				1º Dia	2º Dia	3º Dia	
Mining Cu/Zn	AM1	Au	< LOD	-	-	-	-
		Cu	0,308	0,007	0,007	0,012	0,044
		Zn	0,370	0,012	0,014	0,009	0,081
		Fe	18,075	0,122	0,239	0,086	2,129
		Pb	0,130	0,004	0,005	0,004	0,020
		Sn	0,072	0,003	0,005	0,003	0,028
	AM2	Au	< LOD	-	-	-	-
		Cu	0,359	0,016	0,010	0,015	0,041
		Zn	0,450	0,015	0,013	0,015	0,016
		Fe	17,769	0,281	0,212	0,172	0,542
		Pb	0,188	0,007	0,006	0,006	0,008
		Sn	0,129	0,008	0,004	0,003	0,017
	AM166	Au	< LOD	-	-	-	-
		Cu	0,233	0,018	0,011	0,017	0,047
		Zn	1,713	0,036	0,038	0,033	0,324
		Fe	24,665	0,194	0,401	0,268	2,995
		Pb	0,404	0,013	0,016	0,009	0,077
		Sn	0,068	0,006	0,004	0,004	0,023
	AM172	Au	< LOD	-	-	-	-
		Cu	0,265	0,013	0,013	0,013	0,065
		Zn	2,478	0,049	0,054	0,063	0,443
		Fe	25,182	0,321	0,305	0,192	2,832
		Pb	0,509	0,017	0,022	0,012	0,089
		Sn	0,068	0,006	0,006	0,004	0,018
(- não aplicável) (LOD – limite de detecção)	AM172	Au	< LOD	-	-	-	-
		Cu	0,265	0,013	0,013	0,013	0,065
		Zn	2,478	0,049	0,054	0,063	0,443
		Fe	25,182	0,321	0,305	0,192	2,832
		Pb	0,509	0,017	0,022	0,012	0,089
		Sn	0,068	0,006	0,006	0,004	0,018

## 6.1 Caracterização do rejeitado de cobre e do rejeitado de zinco

No rejeitado da concentração de minério de cobre foram analisadas as concentrações de cobre (Cu), zinco (Zn), ferro (Fe) e ouro (Au). A concentração de enxofre (S) foi estimada com base em dados disponibilizados pela Somincor. As concentrações médias dos elementos remanescentes no rejeitado são apresentadas na tabela 6.3 e a sua variação ao longo do tempo pode ser observada na figuras 6.1 a 6.4. Não foi possível determinar o teor de ouro pois este elemento, se existir nas amostras, apresenta-se em concentrações inferiores ao LOD.

**Tabela 6.3 – Parâmetros estatísticos relativos à concentração dos elementos estudados no rejeitado de cobre.**

Elemento	Nº de amostras	Concentração média (%)	Desvio padrão (%)	Variância	Intervalo de confiança 99.7% ( $x \pm 3 s$ )
Ouro	156	< LOD	-	-	-
Cobre	160	<b>0.344</b>	0.082	0.007	$\pm 0.247$
Zinco	158	<b>0.374</b>	0.131	0.017	$\pm 0.394$
Ferro	161	<b>17.001</b>	1.067	1.139	$\pm 3.202$
Enxofre	13	<b>15.592</b>	2.048	4.192	$\pm 6.143$



**Figura 6.1 – Variação da concentração de cobre no rejeitado de cobre.**

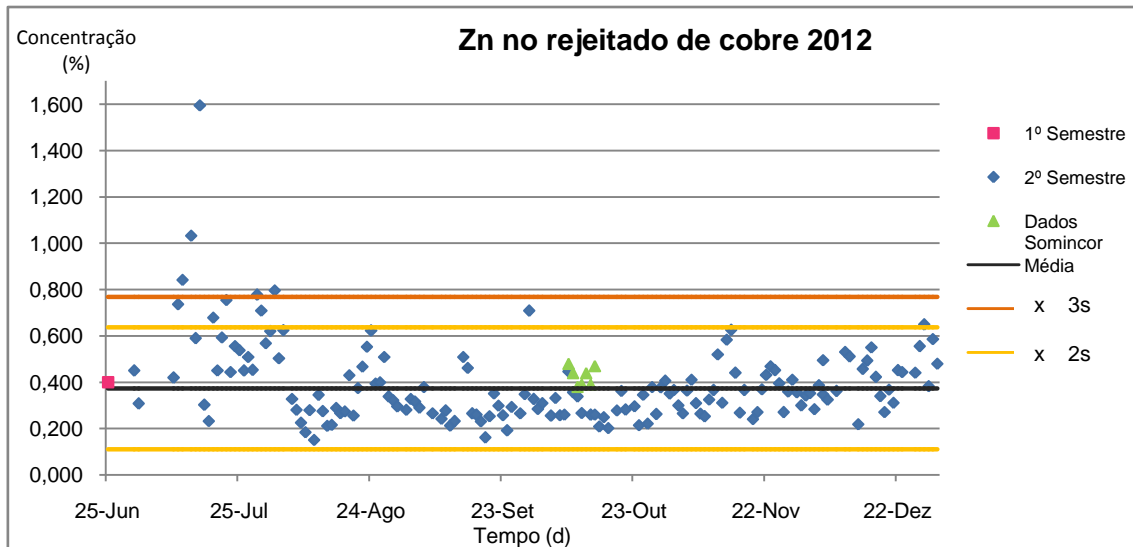


Figura 6.2 – Variação da concentração de zinco no rejeitado de cobre.

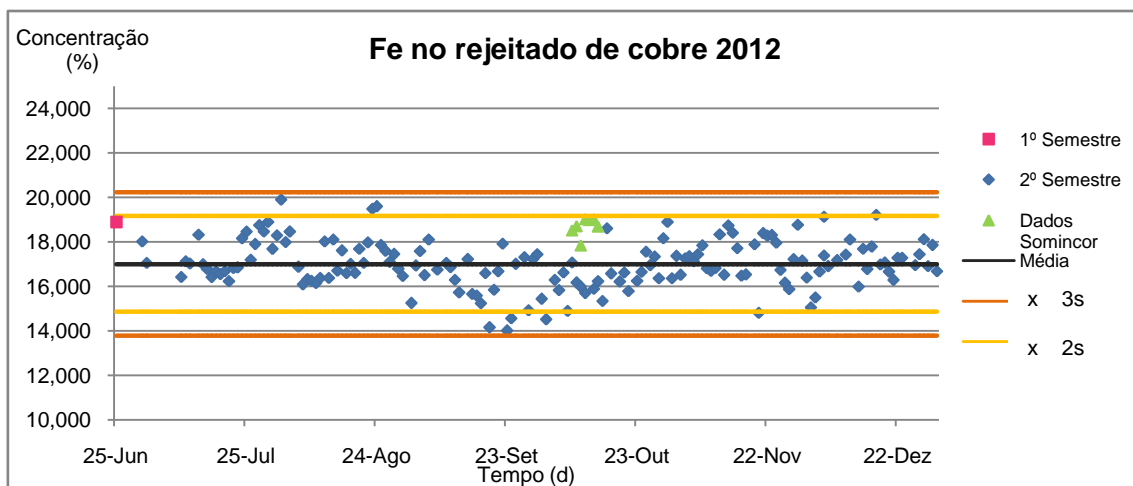


Figura 6.3 – Variação da concentração de ferro no rejeitado de cobre.

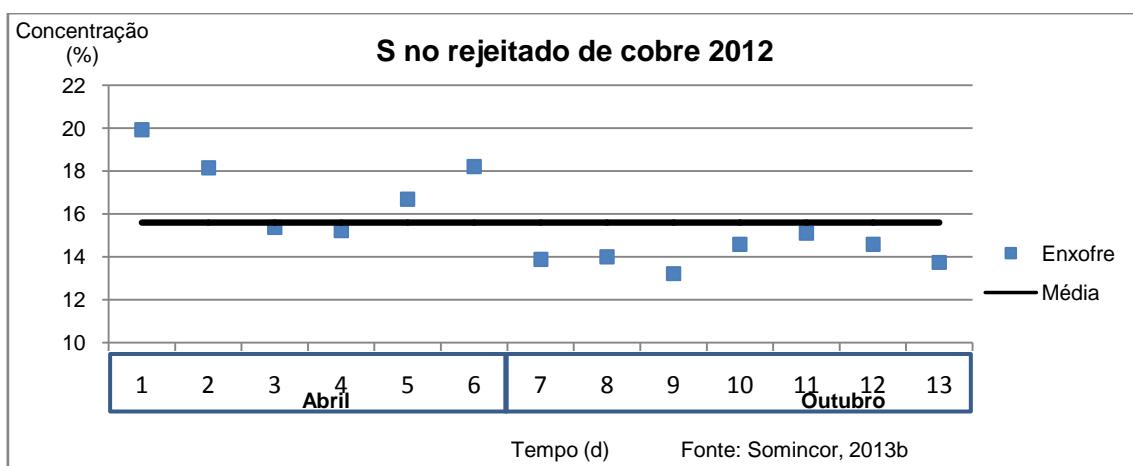


Figura 6.4 – Variação da concentração de enxofre no rejeitado de cobre.

A concentração de ouro no rejeitado de cobre não pode ser determinada. O resultado devolvido pelo equipamento foi a indicação de “< LOD” (limite de detecção) o que significa que o elemento pode existir mas a sua concentração é inferior ao limite de detecção do equipamento. Quanto aos valores de concentração de cobre presente no rejeitado foram detectados dois valores que se distanciaram significativamente da média. Estes valores ultrapassam a linha que delimita 99.7% das observações ( $\bar{X} \pm 3s$ ) pelo que foi realizado um teste de valores aberrantes, o teste de *Gubbs*, que permitiu identificá-los como tal. Este teste permite determinar se a observação mais elevada é demasiado elevada de acordo com a seguinte razão:

$$T_n = \frac{X_n - \bar{X}}{s}$$

Em que  $\bar{X}$  é a média e  $s$  o desvio padrão. Para um número de amostras superior a 50 e para um nível de confiança de 95%  $T_n$  é considerado um valor anómalo se for superior a 2.956. Assim, estes dois valores não foram utilizados nos cálculos da média, desvio padrão, variância e intervalo de confiança. O desvio padrão e a variância das concentrações de cobre apresentam valores baixos indicando baixa dispersão dos valores em torno da média. Os teores de cobre determinados são semelhantes aos valores determinados pela Somincor o que também indicia um bom resultado das análises e dos parâmetros estatísticos calculados.

Os valores de concentração de zinco no rejeitado de cobre são mais irregulares quando comparados com os de cobre, em particular no início do 2º semestre de 2012. Os valores cedidos pelo Somincor são próximos dos valores obtidos mas o desvio padrão é, contudo, elevado (aproximadamente 1/3 da média calculada). O erro associado à média calculada é neste caso maior mas considerando que a dispersão de valores se concentra num pequeno período do total do tempo em análise o valor da média de concentração será aceite.

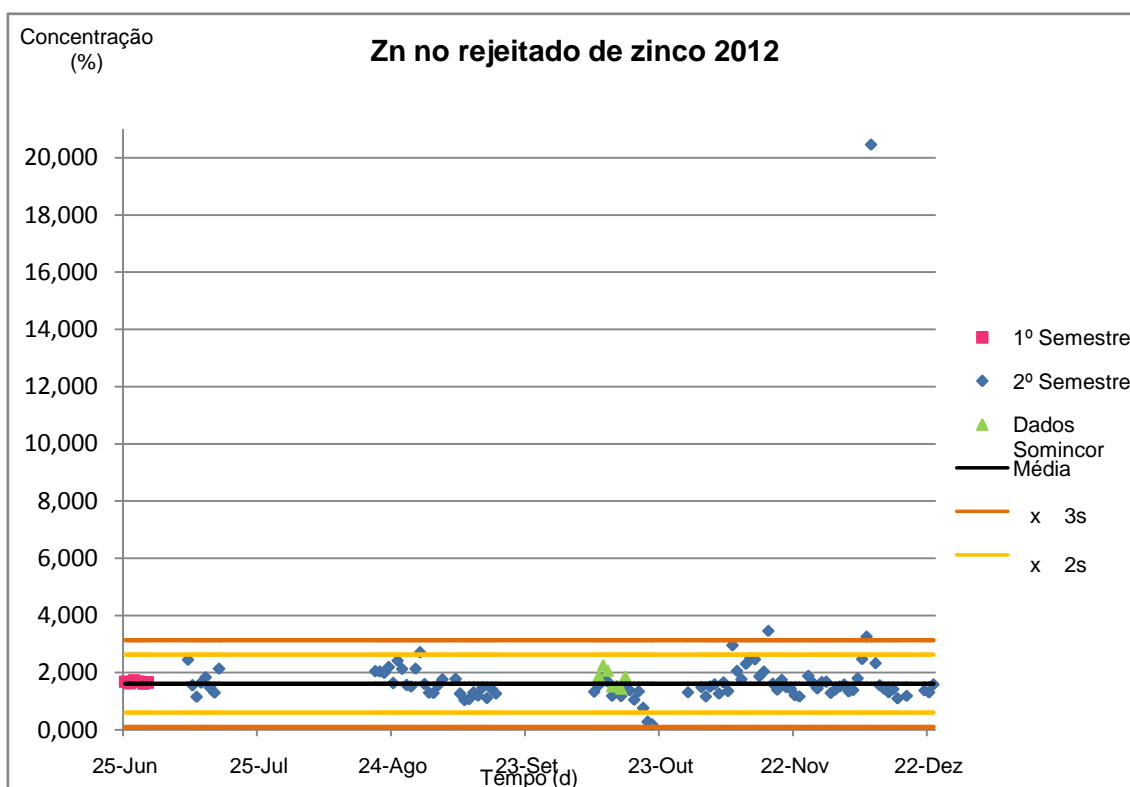
Os teores de ferro apresentam baixa amplitude e a sua dispersão relativamente à média é baixa. Os resultados das análises da Somincor são semelhantes aos resultados observados. Nos três elementos em análise os resultados da Somincor estão contidos no intervalo definido por  $\bar{X} \pm 2s$  no qual se inserem 95% das observações.

O enxofre presente no rejeitado foi determinado com base em dados fornecidos pela Somincor. O número de análises é bastante inferior quando comparado com o número de ensaios efectuados para os outros elementos pelo que a incerteza associada aos parâmetros calculados é maior. O intervalo de confiança de 95% em que se insere a média da concentração é, por isso, é relativamente maior quando comparado com os intervalos de confiança dos restantes elementos em estudo. O valor do desvio padrão é, ainda assim, aceitável pelo que será considerado válido o valor calculado para a média de concentração deste elemento.

No rejeitado proveniente da concentração de minério de zinco foram analisados os teores de cobre, zinco, ferro e ouro. Os valores observados e os parâmetros calculados são apresentados na tabela 6.4. A variação da concentração dos vários elementos pode ser observada nas figuras 6.5 a 6.10. Também no caso do rejeitado de zinco se estimou a concentração de enxofre com base em dados disponibilizados pela Somincor.

**Tabela 6.4 – Parâmetros estatísticos relativos à concentração dos elementos estudados no rejeitado de zinco.**

Elemento	Nº de amostras	Concentração média (%)	Desvio padrão (%)	Variância	Intervalo de confiança 99.7% ( $\bar{x} \pm 3s$ )
<b>Ouro</b>	84	< LOD	-	-	-
<b>Zinco</b>	101	<b>1.613</b>	0.506	0.256	$\pm 0.205$
<b>Cobre</b>	101	<b>0.244</b>	0.068	0.005	$\pm 1.519$
<b>Ferro</b>	101	<b>24.030</b>	1.481	2.193	$\pm 4.442$
<b>Enxofre</b>	13	<b>37.170</b>	2.937	8.627	$\pm 8.812$



**Figura 6.5 – Variação da concentração de zinco no rejeitado de zinco.**



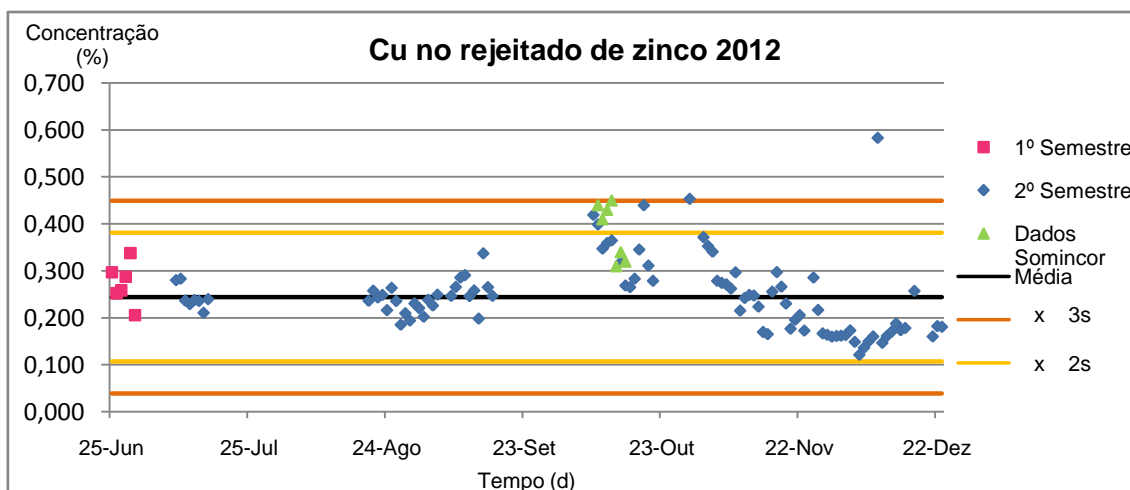


Figura 6.6 – Variação da concentração de cobre no rejeitado de zinco.

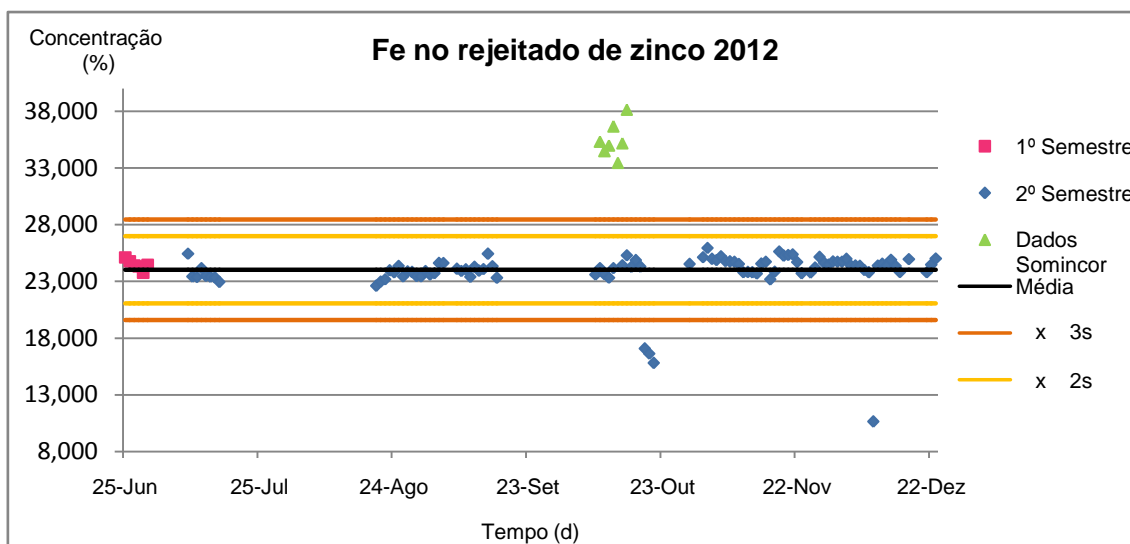


Figura 6.7 – Variação da concentração de ferro no rejeitado de zinco.

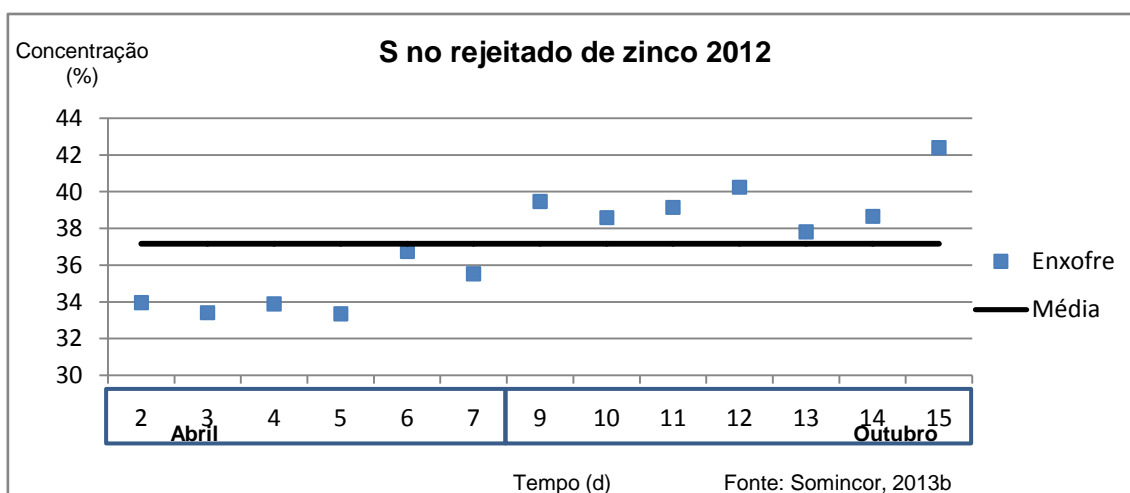


Figura 6.8 – Variação da concentração de enxofre no rejeitado de zinco.

Os valores observados no gráfico da concentração de zinco apresentam uma amplitude muito elevada e o desvio padrão é também elevado. Pelo teste de *Gubbs* o valor observado mais elevado foi classificado como valor anómalo não sendo, por este motivo, considerado no cálculo dos parâmetros estatísticos. Apesar de ter sido excluído o valor anómalo o desvio padrão continuou a ser elevado o que demonstra que os valores observados se afastam com alguma significância da média determinada. O intervalo de confiança de 95% em que se insere a média tem, assim, uma maior amplitude que os intervalos de confiança da média determinados para os restantes elementos.

No rejeitado de zinco não foi possível determinar a concentração de ouro pelos mesmos motivos que no caso do rejeitado de cobre. Não se pode afirmar que ele não esteja presente, apenas que não foi possível quantificá-lo.

A dispersão dos valores de cobre no rejeitado de zinco é definida por um desvio padrão baixo. Contudo, existe um ponto que se destaca bastante como se pode observar no gráfico da sua concentração (vide figura 6.6). Também neste caso os valores das análises da Somincor se aproximam dos valores obtidos.

A concentração do ferro ao longo do tempo apresenta 3 valores que se destacam por se afastarem bastante da média. A análise conjunta dos gráficos da concentração de zinco, ouro, cobre e ferro permitiu observar um aspecto comum aos quatro. Em todos se pode observar a ocorrência de um valor anómalo para a mesma data, apontado para alguma ocorrência no processo com consequente diminuição da sua eficiência. Estes valores não foram usados no cálculo dos parâmetros estatísticos. Há ainda a referir que no caso do ferro os valores determinados se afastam significativamente dos valores da Somincor. Este caso é, contudo, a excepção e o valor do desvio padrão é aceitável.

O enxofre presente no rejeitado de zinco foi determinado através de dados fornecidos pela Somincor. A semelhança do que acontece com o rejeitado de cobre o número de ensaios é bastante inferior relativamente aos outros elementos sendo o erro associado à média calculada maior. Apesar deste facto o desvio padrão é aceitável e logo é aceite a média calculada.

Dos resultados obtidos para os dois tipos de rejeitados é observável que o rejeitado de zinco apresenta concentrações mais elevadas de ferro, enxofre e zinco. Os teores de cobre são semelhantes em ambos.

De acordo com os valores de concentração determinados para os rejeitados estima-se que as quantidades de metais neles contidos e, consequentemente, depositados na barragem do Cerro do Lobo sejam as que constam da tabela 6.5.

**Tabela 6.5 – Quantidade de metais e enxofre existentes nos rejeitados depositados em 2012**

Rejeitado de cobre depositado (kt)		Rejeitado de zinco depositado (kt)	
750		250	
Metais e enxofre contidos nos rejeitados depositados			
Cobre (kt)	Zinco (kt)	Ferro (kt)	Enxofre (kt)
2.60	6.84	187.58	209.87

Após a caracterização dos rejeitados foram pesquisadas várias empresas no âmbito da utilização deste tipo de resíduos nos seus processos produtivos. Após a identificação de empresas referenciadas por usarem este tipo de material como fonte de matéria-prima as mesmas foram contactadas. O intuito do contacto foi o de determinar se os rejeitados em estudo seriam elegíveis para integrar os seus processos e assim equacionar um destino diferente do actual para os rejeitados depositados na barragem de Cerro do Lobo e para os eventuais resíduos de um prévio processo de valorização dos rejeitados.

As empresas contactadas foram empresas cuja actividade se encontra relacionada com produção de ácido sulfúrico, fitonutrientes, produtos químicos, metais base e metais preciosos e para as quais o teor de enxofre e de metais contidos nos resíduos poderiam ter interesse. As empresas contactadas são as que se seguem:

- ✓ CUF Químicos Industriais, S.A. (produtos químicos)
- ✓ REFCOMETAL – Refinação e Comércio de Metais, Lda. (metais base e metais preciosos)
- ✓ SAPEC Agro (ácido sulfúrico e fitonutrientes contendo enxofre)
- ✓ Votorantim Metais (metais base, ácido sulfúrico e outros produtos químicos contendo enxofre)

## 6.2 Valorização do rejeitado de cobre, resíduo gerado e custo/benefício

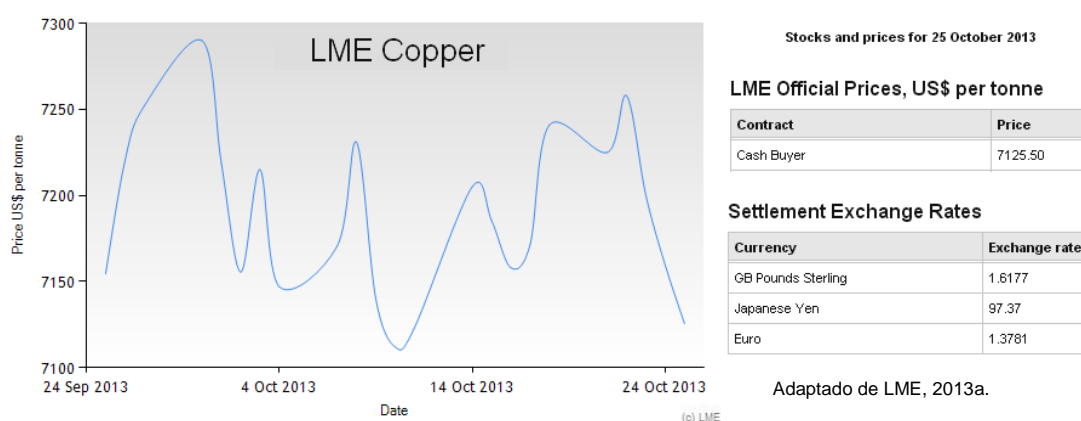
Os processos utilizados no tratamento do rejeitado de cobre permitiram recuperar parte dos metais determinados previamente (vide tabela 6.6). O ouro contido no rejeitado tem uma concentração tão baixa que não foi possível quantificá-lo. Da mesma forma, ainda que fosse recuperado na totalidade não poderia ser quantificado. Por este motivo não consta na tabela de apresentação dos metais recuperados nem da composição do resíduo gerado.

**Tabela 6.6 – Metais recuperados no processo de valorização do rejeitado de cobre e percentagem de recuperação.**

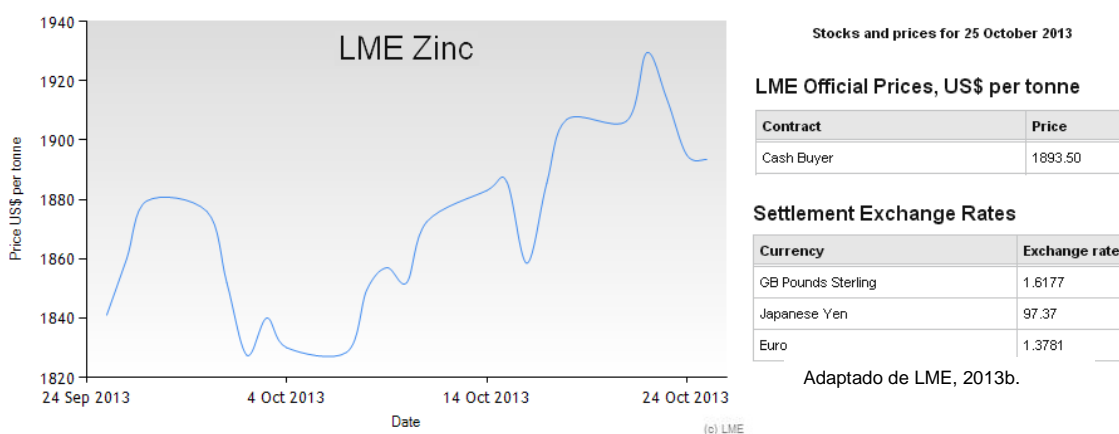
Peso estimado em 100g de amostra (g)			Peso total recuperado (g)			Recuperação (%)		
Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
0.34	0.37	17.00	0.21	0.00	0.10	61.67	0.00	0.61

A recuperação de zinco e ferro não foi eficiente, sendo inclusive nula no caso do zinco. Já a recuperação de cobre superou os 60%. O cobre e o ferro recuperados apresentam-se na forma metálica misturados com impurezas sobre a forma de uma areia fina.

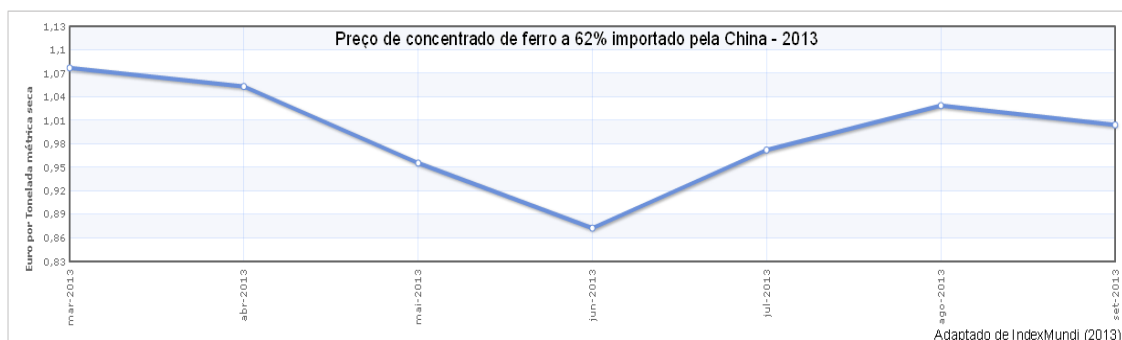
As cotações de mercado do cobre e do zinco encontram-se nas figuras 6.9 e 6.10 e de acordo com estas, à data de 25 de Outubro de 2013 o cobre metálico estava cotado em 9 818.96 €/t e o zinco metálico em 2 609.43 €/t (LME, 2013a e 2013b). O ferro presente no rejeitado, apesar de não ter sido recuperado em concentração significativa, representa um potencial económico do mesmo. O ferro pode ser comercializado nos mercados internacionais sob a forma de concentrado se o seu teor for superior a 58%. As cotações dos concentrados de ferro variam diariamente e a concentração influenciará, também, o seu valor final (vide figura 6.11).



**Figura 6.9 – Variação da cotação de cobre ao longo do tempo e cotação para o dia 25 de Outubro de 2013.**



**Figura 6.10 – Variação da cotação de zinco ao longo do tempo e cotação para o dia 25 de Outubro de 2013.**



**Figura 6.11 – Variação da cotação de concentrado de minério de ferro ao longo do tempo.**

As 2,6kt de cobre que se estima existirem nos rejeitados depositados na barragem de Cerro do Lobo em 2012, teriam à data de 25 de Outubro um valor de mercado na ordem dos 25M€. Já o conteúdo em zinco (6.84kt) teria, na mesma data, o valor aproximado de 18M€, o que significa um total de 43M€ em cobre e zinco depositados na barragem de Cerro do Lobo. Assim, na hipótese de se recuperar 61.67% das 2.60kt de cobre depositadas em 2012, o total de cobre recuperado seria de 1.60kt representando um valor aproximado de 15M€.

Do processo de valorização resultou uma lama contendo metais e enxofre cujas concentrações são apresentadas na tabela 6.7. O resíduo apresenta-se inicialmente sob a forma de lama, com um pH de 5.

**Tabela 6.7 – Composição do resíduo gerado no processo de valorização do rejeitado de cobre.**

Elementos presentes no resíduo (%)			
Cu	Zn	Fe	S
0.22	0.23	18.62	76.61

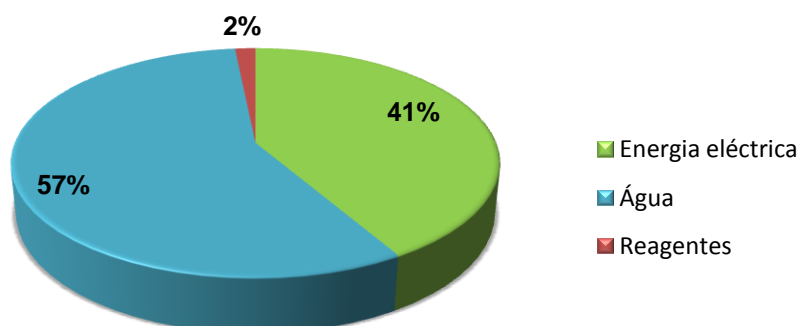
O teor de ferro e enxofre presente no resíduo gerado é significativo e por isso pode conferir-lhe potencial económico. A secagem desta lama permite obter um resíduo final sob a forma de um pó fino. Desta forma o problema do pH ácido é eliminado facilitando o seu manuseamento e transporte. Este pó tem, contudo, um potencial de acidificação quando em contacto com água e oxigénio que não pode ser ignorado e por isso devem ser tomados os cuidados necessários no seu manuseamento e destino final.

O custo de recuperação de metais revelou-se muito elevado neste processo tornando-o economicamente inviável como se pode verificar pelos dados da tabela 6.8. A contribuição para o custo total de recuperação de cada componente do processo é apresentada na figura 6.12.

**Tabela 6.8 – Custo/benefício da recuperação de metais**

Custo cobre recuperado €/g	Cotação LME cobre €/g	Custo/benefício (%)
16.22	0.01	-1643

## Consumos do processo de valorização



**Figura 6.12 – Distribuição dos custos parciais do processo de valorização.**

Os consumos de energia eléctrica e de água são os principais contribuintes para o custo total do processo. A optimização de parâmetros como a densidade de corrente e tensão poderão aumentar a eficiência do processo e consequentemente diminuir os seus custos. Com esse objectivo foi planeada a experimentação laboratorial a uma escala maior. Não foi possível obter resultados em tempo útil para serem apresentados e discutidos neste trabalho apesar de continuar a decorrer esta fase experimental conforme o esquema metodológico apresentado no capítulo 4. A presença de ouro quantificável e recuperável permitiria diluir os custos de valorização do rejeitado já que o seu valor de mercado é muito superior aos dos metais base estando cotado, no final de Outubro de 2013, em aproximadamente 31.60 €/g.

Várias empresas foram pesquisadas e contactadas no âmbito da utilização dos resíduos em estudo, assim como dos resíduos gerados no processo da sua valorização, como fonte de matéria-prima. A única resposta obtida partiu da empresa REFCOMETAL – Refinação e Comércio de Metais, Lda. e segundo a mesma “Esse tipo de concentrados não tem qualquer interesse para a Refcometal. Poderiam interessar-nos concentrados com elevado teor de cobre ou estanho, assim como concentrados com prata (mínimo de 5%)” (Refcometal, 2013).

## Capítulo 7 - Conclusões

As amostras de rejeitados de cobre e de zinco foram analisadas por FRXED sendo os resultados obtidos aceites após a determinação da validade do método. Esta validação resultou da proximidade do valor certificado do MRC e do valor obtido pela análise com o equipamento, assim como dos baixos valores da repetibilidade e da variabilidade intralaboratorial.

Determinou-se, assim, que os rejeitados de cobre e os rejeitados de zinco contêm cobre, zinco, ferro e enxofre. Os teores de cobre são semelhantes nos dois rejeitados sendo o seu valor de, aproximadamente, 0.3%. O rejeitado de zinco, que representa apenas ¼ do total de rejeitados produzidos pela Somincor, apresenta maior concentração de ferro, zinco e enxofre. Estes rejeitados são actualmente depositados em células secas, na barragem do Cerro do Lobo, sob a forma de pasta. Quando a célula se encontra cheia os rejeitados são cobertos com camadas de diversos materiais ficando, assim, armazenados e impedindo a sua reactividade com o oxigénio atmosférico que poderia gerar DAM.

Só em 2012 foram depositados na barragem de Cerro do Lobo aproximadamente 750kt de rejeitado de cobre e 250kt de rejeitado de zinco (Felício, 2013a) que contém, aproximadamente, 2.60kt de cobre e 6.84kt de zinco no valor estimado de 43 M€, de acordo com as cotações actuais do mercado de metais.

A valorização do rejeitado de cobre em pequena escala laboratorial permitiu recuperar 61.67% do cobre contido na amostra utilizada apesar dos custos implicados superarem o valor de mercado do material recuperado. Esta primeira fase laboratorial demonstra que é possível recuperar metais dos rejeitados e representa um primeiro passo na perspectiva de utilizar este tipo de resíduos como uma possível fonte de matéria-prima. O próprio resíduo resultante da valorização contém cerca de 18% de ferro e 13% de enxofre e por este motivo representa, também, uma potencial fonte destes elementos.

À data do término da dissertação não houve qualquer resposta da maioria das empresas contactadas no sentido da utilização dos rejeitados em estudo e/ou dos resíduos da sua valorização. A única resposta partiu da REFCOMETAL que não demonstrou interesse neste tipo de material. Contudo, de acordo com o que acontece já em empresas como a Votorantim Metais e a Magnetation LLC sabe-se que é possível usar este tipo de resíduos como fonte de enxofre e de ferro respectivamente.

Assim, os rejeitados da concentração de minério de cobre e de zinco apresentam potencialidade de valorização que poderá compreender uma fase inicial de recuperação de metais. O resíduo gerado, apresentando composição química semelhante ao próprio rejeitado que lhes deu origem e sendo, apenas, mais pobre em metais base, pode integrar uma segunda fase de valorização para a recuperação de enxofre e/ou para a sua concentração em ferro.

A recuperação de metais e enxofre dos rejeitados apresenta diversas vantagens. Os rejeitados representam uma fonte de matéria-prima mais acessível e económica uma vez que estão reduzidos os custos de extracção, fragmentação e moagem. Por outro lado, ao serem usados como fonte de matéria-prima podem contribuir para a redução da exploração dos recursos naturais não renováveis. A sua utilização apresenta, ainda, as seguintes vantagens:

- ✓ Redução ou eliminação da deposição de rejeitados na barragem de Cerro do Lobo e consequentemente de DAM,
- ✓ Remoção dos rejeitados que se encontram depositados na barragem de Cerro do Lobo,
- ✓ Obtenção de um subproduto com teor de enxofre e/ou ferro suficiente para comercialização.

A valorização economicamente viável deste tipo de resíduos permitiria não só uma solução para a recuperação ambiental e paisagística da barragem de Cerro do Lobo como para outras barragens de deposição de rejeitados semelhantes.

## **7.1 Perspectivas futuras**

Uma vez que a valorização do rejeitado de cobre se mostrou economicamente inviável o passo seguinte poderá consistir em efectuar a sua valorização numa escala laboratorial maior, na perspectiva de se alcançar uma recuperação de metais viável do ponto de vista económico sem esquecer a componente ambiental. Para este efeito propõe-se o uso de uma maior quantidade de rejeitado a tratar num reactor de maior volume mas usando, inicialmente, os mesmos parâmetros de energia e reagentes embora em proporcionalidade. Pretende-se nesta fase otimizar os parâmetros de densidade de corrente, tensão e concentração de reagentes. Estes ensaios deverão ainda ser expandidos ao rejeitado de zinco e aos elementos metálicos chumbo e estanho.

Optimizadas as condições necessárias para a recuperação economicamente viável de metais propõe-se a realização de testes ao nível de uma escala piloto. Seria vantajoso poder implementá-la na própria área da mina de Neves-Corvo evitando assim o transporte do rejeitado e os custos e impactes ambientais inerentes.

Os contactos efectuados com as empresas referidas na metodologia deverão ser reforçados com o objectivo de se obter uma resposta quanto à elegibilidade dos resíduos da valorização dos rejeitados como fonte de matéria-prima. Deverá ser continuada a pesquisa de empresas com potencial interesse por este material e estabelecidos os contactos necessários para se obter um destino final para o mesmo.



A obtenção de resultados positivos poderá servir de plataforma à recuperação, não só da barragem de Cerro do Lobo como, de outras barragens actualmente usadas para deposição de rejeitados e de áreas mineiras de deposição abandonadas.

## Referências Bibliográficas

Alakangas, L.; Dagli, D.; Knutsson, S. (2013). Literature Review on Potential Geochemical and Geotechnical Effects of Adopting Paste Technology under Cold Climate Conditions. Division of Geosciences and Environmental Engineering, Division of Mining and Geotechnical Engineering, Luleå University of Technology.

Antonijević, M.; Dimitrijević, M.; Stevanović, Z.; Serbula, S.; Bogdanovic, G. (2008). Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching. *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 23–34, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.063.

APA – Agência Portuguesa do Ambiente (2013). Classificação de Resíduos. Acedido em Setembro de 2013: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=254&sub3ref=264>.

Bois, D.; Poirier, P.; Benzaazoua, M.; Bussière, B.; Kongolo, M. (2004). A Feasibility Study on the Use of Desulphurised Tailings to Control Acid Mine Drainage. 36th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, January 20-22, 2004, Ottawa (Ontario), pp. 61-380.

Brundtland (1987). Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future. UN - United Nations.

CE - Comissão Europeia (2011). Documento de Orientação - A extracção de minerais não energéticos e a rede Natura 2000. Serviço das Publicações da União Europeia, Luxemburgo.

CNN Money (2013). The next iron rush. Acedido em Outubro de 2013: [http://money.cnn.com/2009/05/19/magazines/fortune/redman\\_iron.fortune/](http://money.cnn.com/2009/05/19/magazines/fortune/redman_iron.fortune/)

Declaração do Rio de Janeiro sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (1992). Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, Rio de Janeiro, Brasil.

DGEG (2013a). Áreas para Prospeção Mineira e Exploração, Mapa de Extractos - Contratos de Prospeção e Pesquisa em vigor até 17-05-2013. Acedido em Julho de 2013: [www.dgeg.pt](http://www.dgeg.pt).

DGEG (2013b). Áreas para Prospeção Mineira e Exploração, Mapa de Extractos - Contratos de Concessões Mineiras em vigor até 22-05-2013. Acedido em Julho de 2013: [www.dgeg.pt](http://www.dgeg.pt).

DGEG (2013c). Áreas para Prospeção Mineira e Exploração, Mapa de Portugal - Concessões Mineiras Desenho 01-07-2013. Acedido em Julho de 2013: [www.dgeg.pt](http://www.dgeg.pt).

DGEG (2013d). Áreas para Prospeção Mineira e Exploração, Tabela XLS - Áreas de Reserva e Cativas. Acedido em Julho de 2013: [www.dgeg.pt](http://www.dgeg.pt).

DGEG (2013e). Estatística de Recursos Geológicos, Estatísticas das Minas – Produção Anual por Região e Concelho de 2004 a 2012. Acedido em Agosto de 2013: [www.dgeg.pt](http://www.dgeg.pt).

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral (2009). Economia Mineral do Brasil. Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral – DIDEM, Brasília.

EDM - Empresa de Desenvolvimento Mineiro, S.A. (2011). A Herança das Minas Abandonadas - O Enquadramento e a actuação em Portugal.

Englert, A.; Rubio J. (s.d.). Beneficiamento de rejeito piritoso do processamento de carvão mineral por elutrição aquosa. Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil.

EPA - U.S. Environmental Protection Agency (1994). - Design and evaluation of tailings Dams Technical Report. EPA 530-R-94-038, NTIS PB94-201845

Espósito, T.; Duarte, A. (2010) Classificação de barragens de contenção de rejeitos de mineração e de resíduos industriais em relação a fatores de risco. Rem - Revista Escola de Minas [online]. 2010, vol.63, n.2, pp. 393-398. ISSN 0370-4467, DOI: 10.1590/S0370-44672010000200026.

Felício, A. (2013a) alexandre.felicio@somincor.pt: Questões - amostras de resíduos das lavarias de Cu e Zn, 30 de Agosto de 2013, 09:36.

Felício, A. (2013b) alexandre.felicio@somincor.pt: Pedido de informação - dissertação de mestrado - Paula Martins, 30 de Setembro de 2013, 13:41.

Felício, A. (2013c) alexandre.felicio@somincor.pt: Tese - Rejeitados das lavarias, 24 de Outubro de 2013, 16:56.

Fonseca, A., McAllister, M.; Fitzpatrick, P. (2012) Sustainability reporting among mining corporations: a constructive critique of the GRI approach, Journal of Cleaner Production, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.11.050>.

Galopim de Carvalho, A. (2008). Introdução ao estudo dos minerais, Âncora Editora, 3ª edição Lisboa, Portugal.

Gorgievski, Božić, M.; Stanković, V.; Bogdanović, G. (2009) Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine "Cerrovo". Journal of Hazardous Materials 170 (2009) 716–721. ISSN: 0304-3894 ; DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.135.

Grande, A.; de la Torre, M.; Cerón, J.; Beltrán, R.; Gómez, T. (2010). Overall hydrochemical characterization of the Iberian Pyrite Belt. Main acid mine drainage-generating sources (Huelva, SW Spain), Journal of Hydrology 390 (2010) 123–130, DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.06.001.

Grangeia, C.; Ávila, P.; Matias, M.; Ferreira da Silva, E. (2011). Mine tailings integrated investigations: The case of Rio tailings (Panasqueira Mine, Central Portugal). Engineering Geology 123 (2011) 359–372, DOI: 10.1016/j.enggeo.2011.10.001

IndexMundi (2013). China import Iron Ore Fines 62% FE spot (CFR Tianjin port), Euro por Tonelada métrica seca. Acedido em Outubro de 2013: <http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=min%C3%A9rio-de-ferro&moeda=eur>

INE - Instituto Nacional de Estatística (2013a). Produto interno bruto a preços correntes (B.1\*g) (Base 2006 - €); Trimestral - INE, Contas Nacionais Trimestrais. Acedido em Setembro de 2013: [http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_indicadores&indOcorrCod=0004866&contexto=pi&selTab=tab0](http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0004866&contexto=pi&selTab=tab0)

INE - Instituto Nacional de Estatística (2013b). Resíduos sectoriais produzidos (t) por Actividade económica (CAE Rev. 3) e Tipo de operação de gestão de resíduos; Anual - INE, Resíduos Sectoriais. Acedido em Setembro de 2013: [http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_indicadores&indOcorrCod=0006063&contexto=bd&selTab=tab2](http://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0006063&contexto=bd&selTab=tab2)

ISO 11535:2006. Iron ores - Determination of various elements - Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method.

ISO 14284:1996. Steel and iron - Sampling and preparation of samples for the determination of chemical composition.

ISO 5725-1:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results --

Part 1: General principles and definitions.

ISO 5725-2:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

ISO 5725-3:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method.

ISO 5725-4:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method.

ISO 5725-5:1998. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method.

ISO 5725-6:1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 6: Use in practice of accuracy values.

ISO 8466-1:1990. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.

Li, C.; Suna, H.; Bai, J.; Li, L. (2010). Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, Vol.174(1), pp.71-77, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.018

London Metal Exchange (2013a). Variação da cotação de cobre. Acedido em Outubro de 2013: <http://www.lme.com/metals/non-ferrous/copper/>

London Metal Exchange (2013b). Variação da cotação de cobre. Acedido em Outubro de 2013: <http://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/zinc/>

Lopes, R.; Bahia, R.; Jefferies, M.; Oliveira, M. (2013). Paste deposition over an existing subaqueous slurry deposit of high sulphide content tailings – the Neves Corvo experience. Australian Centre for Geomechanics, Perth, ISBN 978-0-9870937-6-9.

Lundin Mining (2013) Neves-Corvo - Second Quarter June 30, 2013. Acedido em Agosto de 2013: [http://www.lundinmining.com/i/pdf/QOU\\_Q2\\_2013\\_Neves\\_Corvo.pdf](http://www.lundinmining.com/i/pdf/QOU_Q2_2013_Neves_Corvo.pdf).

Martins, L.; Carvalho, J. (2007). Passado, presente e futuro da indústria extractiva em Portugal. INETI - Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação. In press nas Actas do Colóquio “A Indústria Mineira: Passado e Futuro”. Auditório da Reitoria da Universidade de Coimbra.

Matos, J.; Martins, L. (2006). Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspectivas futuras. *Boletín Geológico y Minero*, 117 (2): 289-304, INETI.

NetResíduos – Portal Português da Gestão de Resíduos (2013). Operações de gestão de resíduos. Acedido em Setembro de 2013: <http://www.netresiduos.com/content.aspx?menuid=103>.

Oliveira, M. (2011). Desenvolvimento do Projeto de Deposição de Rejeitados Espessados / Pasta de Rejeitados. DGEG, Boletim de Minas, Vol. 46 N.º 2, Lisboa.

Oliveira, M. (2012). Somincor – Mina de Neves Corvo, A problemática da Gestão dos Resíduos Mineiros. Jornadas de Investigação e Inovação do LNEC, Lisboa.

Oliveira, M. et al (s.d.). Alçamento da barragem de rejeitados de Cerro do Lobo - Minas Neves Corvo.

PORMIN – Portal de Apoio ao Pequeno Produtor Mineral (s.d.a). Ministério de Minas e Energia. Acedido em Junho de 2013: [http://www.pormin.gov.br/biblioteca/arquivo/beneficiamento\\_de\\_minerio.pdf](http://www.pormin.gov.br/biblioteca/arquivo/beneficiamento_de_minerio.pdf).

Prado, P.; Soares, A.; Souza, V.; Soares, P. (s.d). Determinação da taxa de oxidação intrínseca da pirita em rejeitos de carvão. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

REFCOMETAL – Refinação e Comércio de Metais, Lda (2013). pedrolavrador@refcometal.com: RE: Pedido de informação, 29 de Outubro de 2013, 16:28.

Reiser, F.; Rosa, D.; Pinto, A.; Carvalho, J.; Matos, J.; Guimarães, F.; Alves, L.; Oliveira, D. (2011). Mineralogy and geochemistry of tin- and germanium-bearing copper ore, Barrigão re-mobilized vein deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal, International Geology Review, 53:10, 1212-1238, DOI:10.1080/00206811003683168.

Relvas, J. ; Jorge, R.; Pinto, A.; Matos, J.; Rosa, C.(2007). As Mineralizações da Faixa Piritosa e sua Importância Económica. II Encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve - Geologia, Mineralizações e Biodiversidade na Faixa Piritosa, Agr. Escolas Mértola, 9pp.

Somincor (2010). Sociedade Mineira de Neves – Corvo, S.A.; Neves – Corvo Mine Portugal; Communication and Public Relations; Castro Verde Portugal. Acedido em Junho de 2013: [http://interactivepaper.pai.pt/rdr/287/somincor-sociedade\\_mineira\\_de\\_neves-corvo\\_sa-somincor/collect\\_pdf](http://interactivepaper.pai.pt/rdr/287/somincor-sociedade_mineira_de_neves-corvo_sa-somincor/collect_pdf).

Souza, V.; Lins, F. (1989). Recuperação do ouro por amalgamação e cianetação, problemas ambientais e possíveis alternativas. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Série Tecnologia Mineral nº 44, Brasil.

Thermo Scientific (s.d.a). XRF excitation diagram, Acedido em Agosto de 2013: <http://www.niton.com/sf-images/general-images/xrf-excitation-diagram.jpg?sfvrsn=2>.

Thermo Scientific (s.d.b). XRF process diagram, Acedido em Agosto de 2013: [http://www.niton.com/sf-images/general-images/xrf\\_process\\_diagram-low-res.jpg?sfvrsn=2](http://www.niton.com/sf-images/general-images/xrf_process_diagram-low-res.jpg?sfvrsn=2).

Thermo Scientific (s.d.c). Product Detail, Acedido em Agosto de 2013: [http://www.thermoscientific.com/ecom/servlet/productsdetail\\_11152\\_L10386\\_82219\\_13051246\\_-1](http://www.thermoscientific.com/ecom/servlet/productsdetail_11152_L10386_82219_13051246_-1)

TSI - The steel Index (2013). Acedido em Outubro de 2012: <https://www.thesteelindex.com/en/iron-ore/>

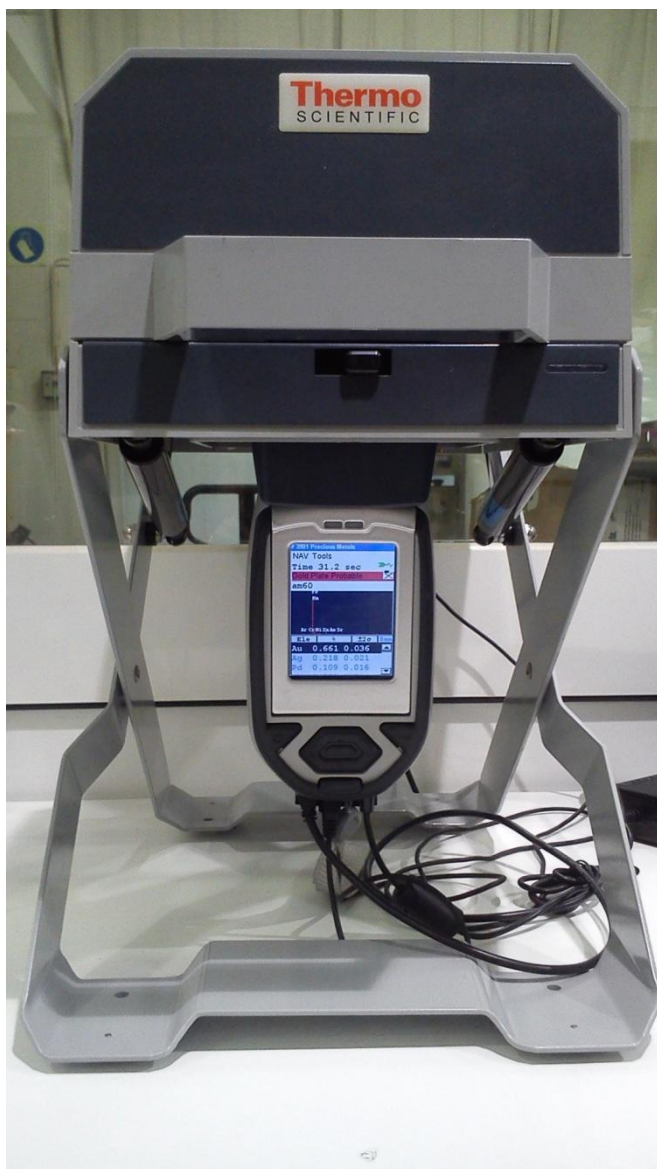
Vigânico, E.; Colling, A.; Silva, R.; Schneider, I. (2011). Biohydrometallurgical/UV production of ferrous sulphate heptahydrate crystals from pyrite present in coal tailings. Minerals Engineering, 2011, Vol.24(11), pp.1146-1148, DOI: 10.1016/j.mineng.2011.03.013.

VIML - Vocabulário Internacional Termos de Metrologia Legal (2009). Instituto Português da Qualidade, 1ª edição, Julho de 2009, ISBN 978-972-763-107-0.

## **Anexos**

**Anexo I – Espectrómetro FRX Niton XL3t GOLDD PLUS da ThermoScientific™, câmara porta amostras e especificações.**

<b>Modelo</b>	XL3t GOLDD PLUS XFR da Thermo Scientific™
<b>Peso</b>	1,3 kg
<b>Dimensão</b>	244 x 230 x 95.5 mm
<b>Tubo</b>	Ânodo de Ag (6-50kV, 0-200 µA max)
<b>Detector</b>	Detector geometricamente otimizado de grande resolução 180 000 cps (GOLDD)
<b>Alcance analítico</b>	Até 30 elementos, desde Mg até U (varia com a aplicação usada)
<b>Opção Elementos Leves</b>	Deteção de elementos leves via purga de He
Adaptado de Thermo Scientific (s.d.c).	



Câmara porta-amostras

Niton XL3t




**Anexo II – Aplicações usadas nas análises e respectivos elementos detectados.**

Elemento	Símbolo Químico	Aplicações do software			
		Test All Geo	Soil	Mining Cu/Zn	PreciousMetals
Antimônio	<b>Sb</b>	X		X	
Estanho	<b>Sn</b>	X		X	X
Índio	<b>In</b>				X
Cádmio	<b>Cd</b>	X		X	X
Paládio	<b>Pd</b>	X		X	X
Prata	<b>Ag</b>	X		X	X
Molibdênio	<b>Mo</b>	X	X	X	X
Nióbio	<b>Nb</b>	X		X	X
Zircônio	<b>Zr</b>	X	X	X	
Bismuto	<b>Bi</b>	X		X	
Chumbo	<b>Pb</b>	X	X	X	X
Mercúrio	<b>Hg</b>	X	X		
Selênio	<b>Se</b>	X	X	X	
Ouro	<b>Au</b>	X	X	X	X
Tungstênio	<b>W</b>	X	X	X	
Platina	<b>Pt</b>				X
Zinco	<b>Zn</b>	X	X	X	X
Cobre	<b>Cu</b>	X	X	X	X
Níquel	<b>Ni</b>	X	X	X	X
Cobalto	<b>Co</b>	X	X	X	X
Ferro	<b>Fe</b>	X	X	X	X
Manganês	<b>Mn</b>	X	X	X	X
Crômio	<b>Cr</b>	X		X	X
Vanádio	<b>V</b>	X		X	
Titânio	<b>Ti</b>	X		X	X
Ródio	<b>Rh</b>				X
Rutênio	<b>Ru</b>				X
Írídio	<b>Ir</b>				X
Gálio	<b>Ga</b>				X
Estrôncio	<b>Sr</b>	X	X	X	
Rubídio	<b>Rb</b>	X	X	X	
Arsênio	<b>As</b>	X	X	X	
Urânio	<b>U</b>	X	X		
Tório	<b>Th</b>	X	X		
Rênio	<b>Re</b>	X			
Tântalo	<b>Ta</b>	X			
Háfnio	<b>Hf</b>	X			



# Anexo III – Certificado do MRC 2709a



**Thermo Scientific Niton XRF Analyzers**

**CERTIFICATE OF ANALYSIS**

**Standard Reference Material — 2709a**  
Part Number: 180-469a

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (mg/kg)	Element	Mass Fraction (mg/kg)
Al	7.37	As	10.5	Hg	0.9
Ca	1.91	Ce	42	Ni	85
Fe	3.36	Cs	5.0	Rb	99
Mg	1.46	Cu	33.9	Sc	11.1
P	0.0688	Eu	0.83	Ti	0.58
K	2.11	Gd	3.0	Th	10.9
Si	30.3	La	21.7	U	3.15
Na	1.22	Zr	195	Zn	103
Ti	0.336				4

**Standard Reference Material — RCRA STD**  
Part Number: 180-436

Parameter	Certified Value (mg/kg) <sup>1</sup>	NIST SRM Number	Traceability Recovery
As	500	3103	99.7
Ba	630	NA <sup>2</sup>	
Cd	500	3108	100
Cr	500	3112	97.6
Pb	500	3128	99.6
Se	500	3149	98.5
Ag	500	3151	101

**Standard Reference Material — Silicon Oxide**  
Part Number: 180-472

Silicon (IV) Oxide	99.8%
--------------------	-------

<sup>1</sup> Based on the actual "trade" values for each element.  
<sup>2</sup> Soil background only; no analyte was added.

**Thermo Scientific**  
Part of Thermo Fisher Scientific

[www.thermoscientific.com/inton](http://www.thermoscientific.com/inton)

**Asia Pacific**  
New Territories, Hong Kong  
Phone: +852 2886 4613  
Fax: +852 2857 4447  
E-mail: [nton.asia@thermofisher.com](mailto:nton.asia@thermofisher.com)

**Europe, Middle East, Africa and South Asia**  
Munich, Germany  
Phone: +49 89 381 380  
Fax: +49 89 381 3830  
E-mail: [nton.eu@thermofisher.com](mailto:nton.eu@thermofisher.com)

**Americas**  
Billerica, MA U.S.A.  
Phone: +1 978 670-7460  
Toll Free: 800 975-1576 (USA)  
Fax: +1 978 670-7430  
E-mail: [nton@thermofisher.com](mailto:nton@thermofisher.com)

Requires GOLDD technology for metal alloys  
Requires GOLDD technology for mining & minerals mode

1304 1/27/09

# Anexo IV – Certificados do MRC 2780 e do MRC Till-4.

## Thermo Scientific Niton XRF Analyzers

### CERTIFICATE OF ANALYSIS

#### Standard Reference Material

##### Till-4

(mg/kg)-except as noted  
Part Number: 108-601

As	111	Nb	15
Au	5	Nd	30
Ba	395	Ni	17
Be	3.7	P	880
Bi	40	Pb	50
Br	8.6	Rb	161
Ce	78	S (%)	0.08
Co	8	Sb	1.0
Cr	53	Sc	10
Cs	12	Sm	6.1
Cu	237	Sr	109
Eu	<1.0	Ta	1.6
Er	3.2	Tb	1.1
Fe (%)	3.97	Th	17.4
Hf	10	Ti	4840
La	41	U	5.0
Li	30	V	67
LOI (500°C)	4.4	W	204
Lu	0.5	Y	33
Mn	490	Yb	3.4
Mo	16	Zn	70
		Zr	385

#### Standard Reference Material — 2780

\*\*Information Mass Fraction  
(mg/kg)-except as noted

\*\*\*Reference Values and Uncertainties

Element	Mass Fraction (%)	k	Element	Mass Fraction (%)	k
Al	8.87	±	0.33	2.3	
As	48.8	mg/kg	±	3.3	2.0
Ba	12.10	mg/kg	±	.24	2.8
Be	0.195	±	0.020	2.6	
Bi	2.784	±	0.080	2.4	
Br	0.577	±	0.041	2.4	
B	0.533	±	0.020	2.8	
C	0.710	mg/kg	±	0.042	2.6
Ca	3.38	±	0.26	2.8	
Ce	0.221	±	0.018	2.8	
Cl	1.263	±	0.042	2.6	
Co	0.257	±	0.016	2.6	
Cu					
Cr					
D					
E					
F					
G					
H					
I					
J					
K					
L					
M					
N					
O					
P					
Q					
R					
S					
T					
U					
V					
W					
X					
Y					
Z					

\* NIST Certified Value  
\*\* Information Mass Fraction (Uncertainty not determined)  
\*\*\* Non-Certified Reference Values

**Anexo V – CD com a base de dados do equipamento de FRX e correspondência da base de dados com a designação das amostras.**